# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 15 AVRIL 1946.

PRÉSIDENCE DE M. ÉLIE CARTAN.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** signale à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 24 avril au lieu du lundi 22.

M. **Albert Demolon** fait hommage à l'Académie de deux Ouvrages, *L'Évolution scientifique et l'Agriculture française*, publié dans la *Bibliothèque de Philosophie scientifique*, et *Croissance des végétaux cultivés*, troisième édition, qui forme le tome II des *Principes d'Agronomie*.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Paul Dubreil, *Algèbre*. Tome Ier, *Équivalences, opérations, groupes, anneaux, corps*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Maurice Caullery** fait hommage à l'Académie du volume tout récemment paru du Médecin général Constant Mathis, *L'œuvre des Pastoriens en Afrique Noire* (Afrique Occidentale française) (1).

L'auteur retrace, pour toute la période allant de 1896 à 1937, l'œuvre des Médecins coloniaux qui, formés à la recherche à l'Institut Pasteur, ont été étudier sur place les nombreuses endémies meurtrières du continent africain. La période considérée est celle où les connaissances en matière de bactériologie, de parasitologie, de protistologie ont fait les progrès les plus substantiels. Il n'est presque aucune des missions ici rappelées qui n'ait apporté des documents et des résultats d'importance indéniable. Elles sont envisagées séparément dans la première partie de l'ouvrage. Chaque groupe de maladies est ensuite passé en revue dans son ensemble. La dernière partie du volume est consacrée à la pathologie vétérinaire.

Ce livre, écrit de façon très vivante et d'ailleurs, pour une bonne part, vécu par l'auteur, au sens propre du terme, est très solidement documenté et basé sur une abondante bibliographie. Il sera, pour tous les continuateurs de l'œuvre qu'il retrace, une précieuse source d'information. Il met bien en relief la valeur scientifique et humaine d'un grand et méthodique effort français, ayant eu son

---

(1) Paris, Presses Universitaires de France, collection *Colonies et Empires*, n° 2, 1946, in-8°, 580 pages, 32 planches, 1 carte.

centre créateur à l'Institut Pasteur, et le D[r] Mathis n'oublie pas d'évoquer le souvenir de ceux qui en ont été les principaux inspirateurs et animateurs, comme nos anciens Confrères, E. Roux, Alb. Calmette et Félix Mesnil. C'est dans le laboratoire de ce dernier que se sont formés à la recherche presque tous les médecins coloniaux dont les missions et les travaux sont rappelés dans ce volume.

## ÉLECTIONS.

Par la majorité des suffrages, M. **Émile Borel** est désigné pour faire partie du Conseil de la Fondation Loutreuil, en remplacement de M. *Robert Bourgeois* décédé.

## CORRESPONDANCE.

M. **Henri Devaux** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à l'une des places de Membres non résidants nouvellement créées.

MM. **André Gougenheim** et **Georges Poivilliers** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à l'une des places vacantes dans la Section de Géographie et Navigation.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Henri Jacques-Félix. *Une réserve botanique à prévoir au Cameroun : Le sommet des Monts Bambutos* (présenté par M. A. Chevalier).

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à chacune des places de Membres titulaires du Bureau des Longitudes, vacantes par le décès de MM. *Robert Bourgeois* et *Charles Fabry*.

(Renvoi à la Division des Sciences Mathématiques.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctions aléatoires vectorielles de second ordre.* Note (1) de M. **Michel Loève**, présentée par M. Émile Borel.

Nous donnons ici deux applications (2) de nos résultats. Les fonctions aléatoires (f.a.) considérées sont de second ordre, à valeur moyenne nulle.

I. Propriétés différentielles des courbes aléatoires. — 1. *Relation fondamentale.* — Soit la f.a. $X(\alpha)$ $(\alpha \in A)$, à covariance (3) $\Gamma(\alpha, \beta)$. Supposons que

---

(1) Séance du 8 avril 1946.

(2) Le § I a été exposé, en 1945, au Séminaire des Probabilités de M. Maurice Fréchet.

(3) M. Loève, *Comptes rendus*, 220, 1945, pp. 295 et 380.

les dérivées successives, en m.q., $X^{(1)}(\alpha)$, $X^{(2)}(\alpha)$,... existent et sont, pr.-c., non nulles et linéairement indépendantes. On a [3]

$$\Gamma^{(i,j)}(\alpha, \beta) = \frac{\partial^{i+j}}{\partial\alpha^i \partial\beta^j}\Gamma(\alpha, \beta) = \mathfrak{M}\, X^{(i)}(\alpha)\, X^{(j)}(\beta).$$

Soit $D_n^2(\alpha, \beta) = \| \Gamma^{(i,j)}(\alpha, \beta) \|\; i, j = 1, 2, \ldots n\; (D_n(\alpha, \beta) > 0)$. Introduisons les $\eta_n(\alpha) = Y_n(\alpha)/D_n(\alpha, \alpha) D_{n-1}(\alpha, \alpha)$, où les $Y_n(\alpha)$ s'obtiennent en remplaçant dans les $D_n^2(\alpha, \alpha)$ les $\Gamma^{(i,n)}(\alpha, \alpha)$ respectivement par les $X^{(i)}(\alpha)$. On a aisément :

*Les variables aléatoires* $\eta_n(\alpha)$ *forment un système orthonormé et*

$$(1)\qquad \frac{d\eta_n(\alpha)}{d\alpha} = -\, a_{n-1}^{\star}(\alpha)\,\eta_{n-1} + \alpha_n(\alpha)\,\eta_{n+1} \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Considérons la f.a. $X(\alpha)$ comme l'ensemble de coordonnées pondérées d'un point, mobile lorsque $\alpha$ varie. Si elle ne peut prendre, pour tout $\alpha$, qu'un nombre dénombrable de valeurs certaines $x_1(\alpha)$, $x_2(\alpha)$, ..., avec les prob. respectives $p_1(\alpha)$, $p_2(\alpha)$, ...; $p_1(\alpha) + p_2(\alpha) + \ldots = 1$, cette interprétation est facile à concevoir. Dans ce cas on définira l'arc $s$ de la trajectoire (C) par

$$\left(\frac{ds}{d\alpha}\right)^2 = p_1(\alpha)\left|\frac{dx_1(\alpha)}{d\alpha}\right|^2 + p_2(\alpha)\left|\frac{dx_2(\alpha)}{ds}\right|^2 + \ldots = \Gamma^{(1,1)}(\alpha, \alpha),$$

c'est une double extension assez naturelle de la définition de $s$ dans l'espace euclidien N-dimensionnel $R_N$ : N peut être infini et chaque coordonnée est affectée d'un poids. Dans le cas général on est conduit, par ce qui précède, à poser (en prenant la racine positive) $ds/d\alpha = \sqrt{\Gamma^{(1,1)}(\alpha, \alpha)}$. Les relations (1) deviennent (en omettant les $\alpha$)

$$(2)\qquad \frac{d\eta_n}{ds} = -\, r_{n-1}^{\star}\,\eta_{n-1} + r_n\eta_{n+1},$$

où $r_n = D_1^{-1} . D_{n-1} D_{n+1} D_n^{-2}$ sera la $n^{\text{ième}}$ courbure de (C).

Lorsque, pour chaque $\alpha \in A$, la f. a. $X(\alpha)$ n'a que N valeurs possibles, réelles et d'égal poids on obtient, comme cas particulier de (2), des formules de Frenet pour une courbe certaine dans $R_N$.

2. *Extensions.* — Prenons maintenant pour $X(\alpha)$ une f. a. *vectorielle*, N-dimensionnelle, de *composantes* $X_1(\alpha)$, ..., $X_N(\alpha)$. Posons

$$X(\alpha)\, X^{\star}(\beta) = \sum_{i=1}^{N} X_i(\alpha) X_i^{\star}(\beta) \qquad \text{et} \qquad \Gamma(\alpha, \beta) = \mathfrak{M}\, X(\alpha)\, X^{\star}(\beta).$$

En prenant pour $X^{(i)}(\alpha)$ l'ensemble $\{X_1^{(i)}(\alpha), \ldots, X_N^{(i)}(\alpha)\}$, on obtient des relations de même forme que ci-dessus; l'interprétation donnée dans le cas uni-dimensionnel se complique, mais il est naturel de définir $s$ de la même façon. L'intérêt de cette extension réside dans le fait que, lorsque $X(\alpha)$ est un vecteur certain réel, on obtient immédiatement les formules de Frenet dans $R_N$, pour N fini ou

*infini*. Quoiqu'elle apparaisse ainsi comme une généralisation plus naturelle des courbes certaines, elle n'est pas suffisante car les *courbures* $r_n$ sont toujours certaines et n'ont de sens que dans l'interprétation certaine ci-dessus.

Soit alors la *cofonction aléatoire* de la f. a. vectorielle $X(\alpha)$ définie ainsi $\mathcal{F}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^{N} X_i(\alpha) X_i^*(\beta)$. Ce n'est plus une fonction certaine comme la covariance, mais une f. a. scalaire à deux paramètres. Les définitions précédentes ainsi que la forme des relations obtenues se transposent pr.-c., mais toutes les quantités qui y figurent sont maintenant aléatoires et, en particulier, au lieu des *courbures* $r_n$, on obtient des *courbures stochastiques* $\rho_n$. Dans le cas d'un vecteur certain, on a encore des formules de Frenet certaines, mais, en général, $\mathfrak{M}\rho_n \neq r_n$.

On peut englober en une seule ces extensions. Soit $X_\mu(\alpha)$ une f. a. à deux paramètres $\alpha \in A$, $\mu \in M$. L'intégrale en m. q. (variable d'intégration $\mu$) $\mathcal{F}(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} X_\mu(\alpha) X_\mu^*(\beta)\, d F_\mu(\alpha, \beta)$, remplacera la cofonction ci-dessus; on retrouvera la première extension si $F_\mu(\alpha, \beta)$ est une fonction de $\mu$ en escalier, et la deuxième si $X_\mu(\alpha)$ est certaine et $F_\mu(\alpha, \beta)$ convenablement choisie.

II. Analyse harmonique des f. a. vectorielles stationnaires continues en m. q. (st). — Nous avons défini (2) l'intégrale de Stieljes stochastique pour des f. a. de second ordre et avons pu ainsi en faire l'analyse harmonique. Comme cas particulier nous avons obtenu une décomposition harmonique caractérisant les f. a. st. M. Cramér (4) a fait une étude approfondie des corrélations d'un ensemble $X_\mu(\alpha)$ de N. f. a. st. et st. corrélées ($\mu = 1, 2, \ldots, N$). Or notre résultat permet de faire l'analyse harmonique de l'ensemble lui-même; de plus nous faisons varier $\mu$ sur un ensemble qui n'est plus nécessairement fini. On peut procéder de plusieurs façons : *a*. les f. a. $X_\mu(\alpha)$ sont st. pour tout $\mu$, ce qui permet de les mettre sous la forme d'une intégrale de Fourier-Stieljes stochastique. En écrivant qu'elles sont st. liées, on voit que les différentielles de Stieljes des f. a. $\xi_\mu(t)$ correspondantes sont mutuellement orthogonales pour des valeurs distinctes de $t$. L'analyse des corrélations, due à M. Cramér, en est une conséquence pour $\mu = 1, 2, \ldots, N$. *b*. l'ensemble considéré des f. a. est ramené à une seule f. a. (méthode générale) et on lui applique notre résultat rappelé ci-dessus. Plus particulièrement, il suffit d'appliquer le théorème de Khintchine à la f. a. $Y(\alpha; u) = \sum_{i=1}^{N} X_i(\alpha) u_i$, où les $u_i$ sont des quantités arbitraires, pour retrouver les résultats de M. Cramér.

---

(4) M. Cramér vient d'exposer ses résultats (publiés en 1940 dans *Annals of Math.*, **2**, s. 41, p. 215) à Paris. Il a également énoncé un théorème sur les f. a. st., équivalent à celui que nous venons de rappeler et qui s'obtiendrait en transposant en théorie de probabilités les résultats qu'il a publiés en 1942 dans *Arkiv för Mat.*, B, **28**, XII, p. 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Extension de deux théorèmes de M. Fejèr.*
Note [1] de M. **Jacques Dufresnoy**, présentée par M. Paul Montel.

Théorème 1. — *Soit* $\Sigma a_n x^n$ *une série convergente pour* $|x| < 1$ *et dont la somme* $S(x)$ *tend vers une limite* S *quand* $x$ *tend vers* 1. *Si* $\Sigma n |a_n|^2 < \infty$, *la série* $\Sigma a_n$ *est convergente et a pour somme* S [2].

En effet, si $S_N = a_0 + a_1 + \ldots + a_N$, on a

$$S_N - S(x) = \sum_0^N a_n(1 - x^n) - \sum_{N+1}^{\infty} a_n x^n.$$

On vérifie que $1 - x^n < n(1 - x)$, d'où

$$\left|\sum_0^N a_n(1-x^n)\right|^2 < (1-x)^2 \left[\sum_0^N n|a_n|\right]^2 \leqq (1-x)^2 \sum_1^N n \sum_1^N n|a_n|^2;$$

soit

$$\left|\sum_0^N a_n(1-x^n)\right| < KN(1-x) \quad \text{avec } K = \left[\sum_1^{\infty} n|a_n|^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

D'autre part,

$$\left|\sum_{N+1}^{\infty} a_n x^n\right|^2 \leqq \sum_{N+1}^{\infty} \frac{x^{2n}}{n} \sum_{N+1}^{\infty} n|a_n|^2 < \frac{1}{N(1-x^2)} \sum_{N+1}^{\infty} n|a_n|^2,$$

soit

$$\left|\sum_{N+1}^{\infty} a_n x^n\right| < \frac{\varepsilon(N)}{\sqrt{N(1-x)}} \quad \text{avec } \varepsilon(N) = \left[\sum_{N+1}^{\infty} n|a_n|^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Il en résulte que

$$|S_N - S(x)| < KN(1-x) + \frac{\varepsilon(N)}{\sqrt{N(1-x)}}.$$

Si nous prenons $x$ défini par $1 - x = \varepsilon(N)/N$, il vient

$$|S_N - S(x)| < K\varepsilon(N) + \sqrt{\varepsilon(N)},$$

expression qui tend vers zéro quand N tend vers l'infini. Puisque, dans ces conditions, $x$ tend vers 1, il en résulte que $S_N$ tend vers S, ce qui établit le théorème.

Celui-ci serait encore vrai si $x$ et les $a_n$ étaient complexes, à condition que $x$ tende vers 1 en restant dans un angle d'approximation.

---

[1] Séance du 8 avril 1946.

[2] Ce résultat étend un théorème de Fejèr (*Comptes rendus*, 156, 1913, p. 46) car, si la série $\Sigma a_n$ est sommable en moyenne et a S pour somme, $S(x)$ existe et tend vers S quand $x$ tend vers 1 (Frobenius).

THÉORÈME 2. — *Si la fonction univalente* $f(z) = \Sigma a_n z^n$ *établit une représentation conforme du cercle* $|z| < 1$ *sur un domaine d'aire bornée, les points de la circonférence* $|z| = 1$, *où la série* $\Sigma a_n z^n$ *est convergente, sont ceux auxquels correspond un bout premier possédant un point accessible* ([3]).

Ce théorème se déduit du précédent et du théorème d'Abel relatif à la continuité d'une série de puissances en un point du cercle de convergence.

En utilisant une propriété établie dans une Note antérieure ([4]), on en déduit que *la série* $\Sigma a_n z^n$ *est convergente en tous les points de la circonférence* $|z| = 1$, *exception faite d'un ensemble de points de capacité extérieure nulle dans le plan.* On peut montrer que la condition d'univalence n'est pas essentielle et que ce dernier résultat est valable pour toutes les séries de puissances dont les coefficients satisfont à la seule condition $\Sigma n |a_n|^2 < \infty$.

*Remarque.* — Dans le théorème 1, l'hypothèse $\Sigma n |a_n|^2 < \infty$ peut être remplacée par $n |a_n| \to 0$. On obtient ainsi un théorème analogue à celui de Hardy. Il est même possible (mais je ne suis pas parvenu à l'établir rigoureusement) que la condition $n |a_n| \to 0$ puisse être remplacée par la condition $n |a_n|$ borné.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la fragilité de l'aluminium après coulée.* Note ([1]) de MM. **Henri Jolivet** et **Marcel Armand**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude de la fragilité à chaud de l'aluminium renfermant de faibles teneurs en fer et en silicium ne permet pas de mettre en évidence de fragilité notable jusqu'au voisinage du point de fusion du métal pur.

Certaines observations pratiques nous ont cependant montré qu'une fragilité très importante peut exister dans le métal immédiatement après sa solidification jusqu'à des températures beaucoup plus basses.

Nous avons effectué des essais permettant de mettre en évidence cette fragilité directement après coulée.

Le métal liquide, porté à une température de 800°, était coulé dans une petite lingotière métallique prismatique, chauffée préalablement à 650°. Celle-ci

---

([3]) Cette proposition généralise un théorème de Fejèr (*Comptes rendus*, **156**, 1913, p. 46) où l'on suppose que la frontière du domaine est une courbe de Jordan.

([4]) *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 189. Signalons, à cette occasion, que les deux propositions indiquées dans cette Note doivent être énoncées comme suit :

1° Désignons par $E_1$ l'ensemble des points de $|z| = 1$ auxquels correspondent des bouts premiers possédant comme point principal (accessible ou non) un point donné du plan des $w$. L'ensemble $E_1$ a une capacité extérieure nulle.

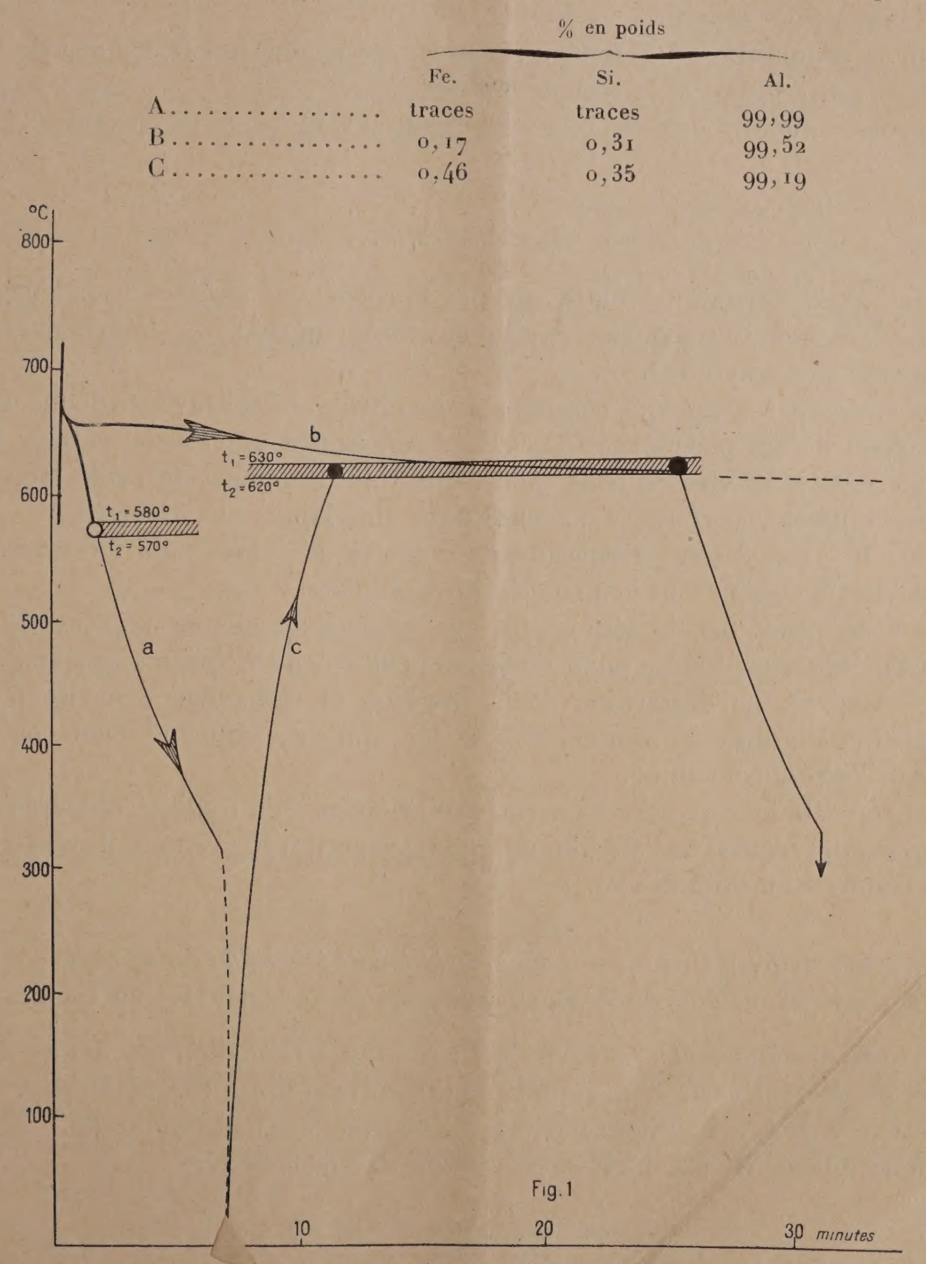
2° Désignons par $E_2$ l'ensemble des points de $|z| = 1$ auxquels correspondent des bouts premiers ne présentant pas de point accessible ou présentant un point accessible seulement par des chemins non rectifiables. L'ensemble $E_2$ a une capacité extérieure nulle.

([1]) Séance du 4 mars 1946.

permettait le pliage de l'éprouvette en cours de refroidissement, aux différentes températures, par une articulation à charnière latérale. La fragilité était appréciée par l'aspect de l'éprouvette après pliage à 90°.

Les essais ont porté sur des compositions à teneurs variables en impuretés :

| | % en poids | | |
|---|---|---|---|
| | Fe. | Si. | Al. |
| A................ | traces | traces | 99,99 |
| B................ | 0,17 | 0,31 | 99,52 |
| C................ | 0,46 | 0,35 | 99,19 |




Courbe *a*, refroidissement rapide à l'air; courbe *b*, refroidissement lent au four; courbe *c*, réchauffage après refroidissement rapide à l'air.

et ont comporté diverses conditions de solidification schématisées dans la figure.

Nous avons constaté que les éprouvettes criquaient au pliage et se rompaient au-dessus d'une certaine température $t_1$.

Leur fragilité disparaît progresssivement dans un intervalle de température très étroit où elles criquent sans se rompre jusqu'à une température $t_2$ où elles plient sans aucune crique.

Pour la composition A, les températures $t_1$ et $t_2$ sont indépendantes de la vitesse de refroidissement et voisines de 630°.

Pour les compositions B et C, les températures $t_1$ et $t_2$ sont les suivantes :

| | $t_1$. | $t_2$. |
|---|---|---|
| Refroidissement rapide *a*................ | 580 | 570 |
| » lent *b*................ | 630 | 620 |

Nous avons constaté en outre que les éprouvettes refroidies rapidement jusqu'à la température ambiante, puis réchauffées (courbe *c*), ne présentent plus de fragilité au-dessous de 620°.

L'examen micrographique comparé de ces différentes éprouvettes donne une explication de ces phénomènes. Le métal renfermant une teneur notable en silicium montre en effet, suivant qu'il est refroidi lentement ou rapidement :

dans le premier cas l'aspect de l'eutectique aluminium-fer ($Al$-$Al_3Fe$);

dans le second cas l'aspect de l'eutectique aluminium-fer-silicium ($Al$-$Al_4FeSi_2$) connu sous le nom d'écriture chinoise.

C'est un processus de ségrégation du silicium qui donne naissance à ce dernier eutectique, dont le point de fusion peut s'abaisser jusqu'à 575° (eutectique ternaire). La disparition de la fragilité au réchauffage est liée à la diffusion et à la mise en solution du silicium, qui s'accompagne d'une coalescence de l'aspect eutectique.

Ces constatations expliquent certains phénomènes de fragilité observés en pratique après coulée de l'aluminium, qui n'avaient pu être reproduits jusqu'ici dans l'étude du métal solidifié.

THERMODYNAMIQUE. — *Loi de variation de la tension superficielle avec la température.* Note de M. **Eddy Mezger**, présentée par M. Paul Langevin.

*Formule fondamentale.* — Considérons une transformation qui amène une molécule de l'intérieur d'un liquide sur la surface libre. Soient U et A les variations d'énergie interne et d'énergie libre afférentes à une molécule.

La formule de Helmholtz $U = A - T(dA/dT)$ peut s'écrire

$$\frac{A}{T} = -\int \frac{U}{T^2}\,dT + \text{const.}$$

Développant U en série, $U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3$ et intégrant, on obtient

$$A = U_0 + aT - \alpha T \mathcal{L} T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \ldots \quad \text{et} \quad \frac{dA}{dT} = a - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - \alpha \mathcal{L} T \ldots;$$

$dA/dT$ est la variation d'entropie. *Admettant qu'au zéro absolu le désordre moléculaire est le même à l'intérieur du liquide et sur la surface libre :* la variation d'entropie est nulle, $dA/dT = 0$. Avec cette hypothèse $\alpha = 0$ et $a = 0$, et il vient

$$U = U_0 + \beta T^2, \qquad A = U_0 - \beta T^2;$$

A est le travail nécessaire pour porter une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre. Si $\gamma$ est la tension superficielle et si $s$ est la surface occupée par une molécule sur la surface libre,

$$\gamma . s = A = U_0 - \beta T^2.$$

Si les molécules avaient la même répartition spatiale sur la surface libre et à l'intérieur du liquide, la surface occupée par l'une d'elles sur la surface libre serait égale à $s = r^2$, $r$ étant tel que $v = N r^3$, $v$ étant le volume occupé par une molécule-gramme et N le nombre d'Avogrado, et par suite

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = (U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}.$$

Pour tenir compte d'une répartition spatiale différente, j'écris

$$(1) \qquad s = \frac{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2}{N^{\frac{2}{3}}} \quad \text{et par suite} \quad \gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}}{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2}.$$

On verra que le facteur de correction $l$ se détermine avec précision.

*Réduction du nombre des constantes.* — 1° La tension superficielle doit être nulle au point critique. Par suite

$$\boxed{\beta = \frac{U_0}{T_c^2}.}$$

La formule fondamentale s'écrira donc

$$\boxed{\gamma = \frac{U_0 N^{\frac{2}{3}} (1 - \theta^2)}{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2},}$$

$\theta$ étant la température réduite.

2° Le facteur de correction $l$ doit être tel que les constantes $U_0$ et $\beta$ satisfassent rigoureusement à la formule $\beta = U_0/T_c^2$. On applique donc la formule (1) à un même corps à deux températures différentes. L'égalité de $U_0/T_c^2$ et de $\beta$ donne alors la valeur de $l$ par

$$l = \frac{v_1^{\frac{1}{3}} - B v_2^{\frac{1}{3}}}{1 - B} \qquad \text{avec } B = \sqrt{\frac{T_c^2 - T_1^2}{T_c^2 - T_2^2} \frac{\gamma^2}{\gamma^1}}.$$

*Vérification de la formule fondamentale.* — L'application de cette formule à différents corps, benzène, eau, mercure, alcool méthylique, acide acétique,

donne des résultats satisfaisants. Pour l'eau et le benzène, les résultats sont les suivants :

| Benzène. | | | | Eau. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Température (°C). | Tension superficielle. Réelle. | Tension superficielle. Calculée. | Erreur (%). | Température (°C). | Tension superficielle. Réelle. | Tension superficielle. Calculée. | Erreur (%). |
| 0..... | 31,70±0,5 | 31,7 | 0 | —8... | 76,96±0,3 | 76,83 | 0 |
| 20..... | 29,02±0,3 | 29,05 | 0 | 0... | 75,64±0,2 | 75,634 | 0 |
| 30..... | 27,70±0,3 | 27,8 | 0 | 10... | 74,22±0,05 | 74,40 | +0,25 |
| 50..... | 25,08±0,1 | 25,1 | 0 | 20... | 72,75±0,05 | 73,03 | +0,35 |
| 70..... | 22,52±0,5 | 22,65 | 0 | 30... | 71,18±0,05 | 71,477 | +0,41 |
| 100..... | 18,78±0,2 | 18,95 | 0 | 40... | 69,56±0,05 | 69,97 | +0,59 |
| 150..... | 12,86±0,2 | 12,9 | 0 | 50... | 67,91±0,05 | 68,307 | +0,59 |
| 200..... | 7,41±0,2 | 7,47 | 0 | 60... | 66,18±0,05 | 66,65 | +0,71 |
| 250..... | 2,66±0,2 | 2,7 | 0 | 70... | 64,42±0,1 | 64,9 | —0,67 |
| 270..... | 1,08±0,15 | 1,13 | 0 | 80... | 62,61±0,1 | 62,7 | +0,45 |
| 280..... | 0,42±0,1 | 0,457 | 0 | 90... | 60,75±0,2 | 61,1 | +0,36 |
| 285..... | 0,14 | | 0 | 100... | 58,85±0,2 | 59,0 | +0,45 |
| 288,5... | 0 | 0 | 0 | 110... | 56,89±0,2 | 57,1 | +0,4 |
| | | | | 120... | 54,89±0,2 | 54,95 | 0 |
| | | | | 130... | 52,84±0,3 | 52,95 | 0 |

*Présence de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre.* — On peut, la plupart du temps, négliger la présence de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre. Si l'on veut en tenir compte, on est amené à écrire

$$\gamma = (U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{1}{\left(v_l^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} - \frac{1}{\left(v_g^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} \right],$$

$v_l$ et $v_g$ étant respectivement le volume de la molécule-gramme à l'état liquide et à l'état gazeux.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la structure des couches solides minces.* Note [1] de M. **Nicolas Cabrera**, présentée par M. Albert Pérard.

1. L'observation au microscope électronique a permis de constater une structure discontinue des couches solides minces à la température ambiante et pour des épaisseurs inférieures à $\sim 15^{m\mu}$ pour les métaux. La couche présente d'abord des *trous*, et pour des épaisseurs suffisamment faibles on observe des *grains* indépendants. L'apparition de ces structures discontinues est due à la tension superficielle.

2. Soit un volume $v_0$ de matière déposée par centimètre carré du support. Si elle est étendue d'une manière uniforme, on aura une couche continue d'épaisseur $h_0 = v_0$. La structure stable est celle pour laquelle l'énergie libre est un minimum. L'énergie libre du volume $v_0$ se compose d'un terme propor-

---

[1] Séance du 8 avril 1946.

tionnel à $e_0$, toujours le même, plus un autre proportionnel à la surface et différent d'une structure à l'autre.

L'énergie superficielle peut être estimée facilement. D'abord, dans le cas d'une couche continue, elle est $E_1 = \gamma + \gamma'$ par centimètre carré, $\gamma$ et $\gamma'$ étant les tensions superficielles matière-air et matière-support ($\gamma' \leq \gamma$). Supposons maintenant que la couche se compose de $n$ grains par centimètre carré ; soit $s$ la surface libre du grain, $s'$ celle en contact avec le support, et $h$ la hauteur des grains. En tenant compte de ce que $ns' = h_0/h$, l'énergie est

$$E_g = n(\gamma s + \gamma' s') = \frac{h_0}{h}\left(\gamma \frac{s}{s'} + \gamma'\right).$$

Dans tous les cas $s/s'$ est $> 1$ ; en admettant que ce rapport est indépendant de $h$, $E_g$ est proportionnel à $h_0/h$ (*fig.* 1). Pour $h_0/h \sim 0$ ($n$ est alors très petit et même $< 1$), $E_g < E_1$. Pour $h_0/h \sim 1$ ($n$ est très grand), $E_g > E_1$. La structure en trous est l'intermédiaire entre la couche continue et la structure en grains. Soit $m$ le nombre de trous par centimètre carré, $r'$ la surface du trou ; alors $mr' = 1 - h_0/h$. Si $r$ est la surface latérale du trou, l'énergie de la couche peut s'écrire

$$E_t = (1 - mr')(\gamma + \gamma') + mr\gamma = E_1 + \frac{h - h_0}{h}\left[\left(\frac{r}{r'} - 1\right)\gamma - \gamma'\right].$$

Pour $r > 2r'$, $E_t > E_1$ ; en admettant que $r/r'$ est indépendant de $h$, $E_t$ est proportionnelle à $1 - h_0/h$ (*fig.* 1).

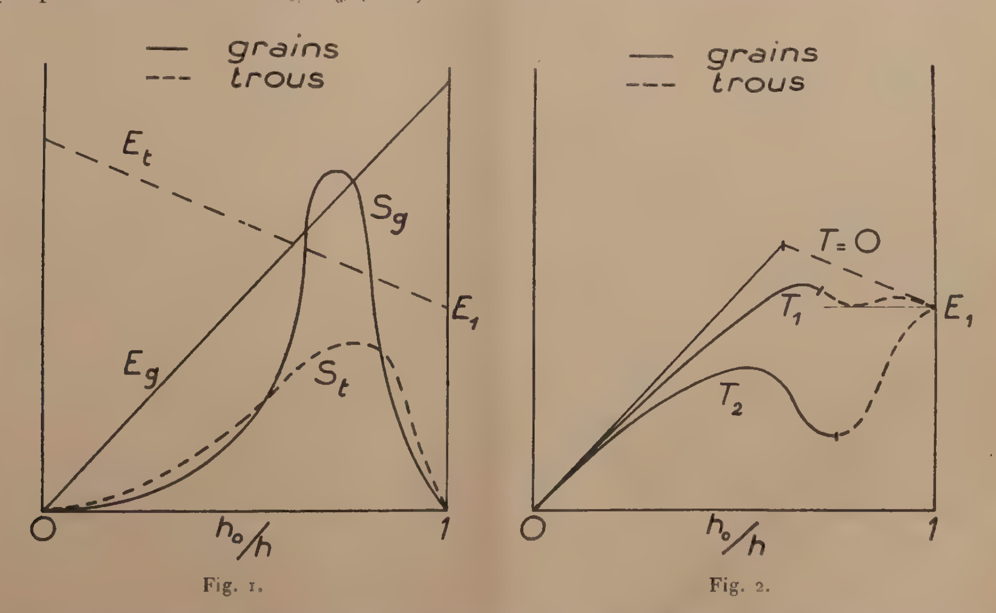



Fig. 1. Fig. 2.

L'estimation de l'entropie superficielle est beaucoup plus difficile et elle ne peut être poussée jusqu'au bout, à moins de faire des hypothèses supplémentaires, qui seront discutées ailleurs. L'entropie est d'autant plus grande que le nombre de configurations possibles d'égale énergie est plus grand ; ainsi, pour

$h_0/h \sim 0$, le nombre de grains ou de trous étant faible, les entropies correspondantes doivent être petites; par contre, entre 1/2 et 1, l'entropie doit être très grande; finalement pour $h_0/h = 1$ elle doit de nouveau être nulle, parce que les grains et les trous sont de plus en plus coincés. En somme nous devons avoir un maximum entre $h_0/h = 1/2$ et 1 (*fig.* 1).

3. L'énergie libre superficielle $F = E - TS$ minimum peut alors être estimée en fonction de T comme paramètre. Pour $T = 0$, la couche continue sera un état métastable, le passage à l'état $h_0/h = 0$, qui correspond à un seul grain avec le minimum de surface, nécessitant une énergie d'activation, se fera avec une vitesse nulle. Pour $T > 0$, plusieurs cas peuvent se présenter. Si l'entropie maximum des trous $S_t$ est plus grande que celle des grains $S_g$, au-dessus d'une certaine *température critique* $T_1$, la structure en trous sera plus stable que la couche continue et elle le restera toujours, la structure en grains ne se présentera pas. Si $S_t < S_g$ (*fig.* 2), il y aura une première *température critique* $T_1$ à partir de laquelle la structure en trous sera plus stable, et une deuxième $T_2$, à partir de laquelle la stucture en grains remplacera pour toujours la stucture en trous. Si $S_g \gg S_t$, il peut arriver qu'à la température $T_1$ les grains soient déjà plus stables que les trous, auquel cas ceux-ci ne se présenteront pas. D'autre part, il peut arriver que, pour $T = T_2$, le minimum de l'énergie libre superficielle soit négatif ou positif. Dans le premier cas la structure en grains est plus stable; dans le second, si $T_2$ est de l'ordre de la température ambiante, ce qui doit être le cas pour les métaux, la vitesse de transformation à l'état le plus stable ($h_0/h = 0$) est probablement négligeable.

Dans tous les cas on déduit que $h_0/h$ ne changera pas beaucoup avec la température; il sera toujours entre 1/2 et 1.

4. Les températures $T_1$, $T_2$ sont fonctions croissantes de $\gamma$ et de $h_0$. A une température déterminée $T = T_0$, on aura des *épaisseurs critiques* $h_{01}$, $h_{02}$ pour lesquelles la température $T_0$ est égale aux températures critiques $T_1$, $T_2$; ainsi, dans le cas intermédiaire, pour $h_0 > h_{01}$ on aura une couche continue; pour $h_{01} > h_0 > h_{02}$ on aura une structure en trous, et pour $h_{02} > h_0$ c'est la structure en grains qui apparaîtra.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Structure moléculaire des o-hydroxyquinoléates.* Note de M. **Maurice Séguin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les différentes hydroxyquinoléines ne donnent pas toutes des complexes internes métalliques, le phénomène de cyclisation étant subordonné à la dispo-

(I) (II) (III) (IV)

sition spatiale des atomes et aux directions de leurs valences (théorie de Baeyer).

L'*o*-hydroxyquinoléine, d'après cette théorie, donnerait des complexes de structure (I) [1] avec les métaux monovalents.

Berg [2] adopte sans justification cette structure. D'après Niessner [3], les sels obtenus seraient bien des complexes internes vu leur insolubilité et leur intense coloration, même si le cation est incolore.

Plus tard, Berg [4] hésite entre les structures (I) et (II); de nombreux auteurs adoptent, sans se préoccuper de sa valeur, la structure (I) [5].

Par des mesures magnétiques, nous avons montré [6] que l'*o*-hydroxyquinoléine cristallisée présente la structure (III) et qu'en solution cette forme se trouve en équilibre avec un tautomère cétonique (IV). Nous allons montrer que les *o*-hydroxyquinoléates posséderont la structure (I).

*o-Hydroxyquinoléate de magnésium.* — Séché à la température ambiante dans un exsiccateur, sa formule est $(C_9H_6ON)_2Mg, 4OH_2$ [7]. A 120° C., il perd 2^mol^ d'eau [7], [8] ou serait anhydre, ce que donne un séchage à 130-140° C. [7], [8], [9]. Nous avons trouvé :

| | $10^6 K_m$ calculé (*a*) [structure (I)]. | $10^6 K_m$ mesuré. | Température de séchage. |
|---|---|---|---|
| $(C_9H_6ON)_2Mg, 4OH_2$ | —242,2 | —243,5 | ambiante (à l'exsiccateur) |
| $(C_9H_6ON)_2Mg, 2OH_2$ | —216,3 | —216,4 | 100° C. |
| $(C_9H_6ON)_2Mg$ | —190,4 | —190,6 | 130° C. |

(*a*) D'après la systématique de Pascal.

*o-Hydroxyquinoléate de zinc.* — Sa formule après séchage à la température ordinaire dans un exsiccateur est $(C_9H_6ON)_2Zn, 2OH_2$ [10], [9]. A 100° C., selon les auteurs, il perdrait 1/2 ou 3/2 mol. d'eau [10] ou bien n'en perdrait pas du tout [8]. Un séchage à 120°-130° le rend anhydre [10], [8]. Nos résultats sont les suivants :

| | $10^6 K_m$ calculé (*a*) [structure (I)]. | $10^6 K_m$ mesuré. | Température de séchage. |
|---|---|---|---|
| $(C_9H_6ON)_2Zn, 2OH_2$ | —219,7 | —220,1 | ambiante (à l'exsiccateur) |
| $(C_9H_6ON)_2Zn, 2OH_2$ | —219,7 | —220,2 | 100° C. |
| $(C_9H_6ON)_2Zn$ | —193,8 | —194,1 | 125° C. |

(*a*) D'après la systématique de Pascal.

(1) BARGELLINI et BELLUCI, *Gaz. Chim. ital.*, 53, 1923, p. 605.
(2) *Zeits. anal. Chem.*, 70, 1927, p. 341.
(3) *Zeits. anal. Chem.*, 76, 1929, p. 135.
(4) *Pharm. Zeits.*, 74, 1929, p. 1364.
(5) OTÉRO et MONTEQUI, *An. soc. esp. Fis et Chim.*, 33, 1935, p. 132.
(6) *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(7) BERG, *Zeits. anal. Chem.*, 71, 1927, p. 23.
(8) CATTELAIN, *Journ. de Pharm. et de Chem.*, 8e série, 11, 1930, p. 484.
(9) NEHRING, *Chem. Zentralblatt*, 1931, II, p. 2360.
(10) BERG, *Zeits. anal. Chem.*, 71, 1927, p. 171.

*o-Hydroxyquinoléate de cadmium.* — Séché à la température ambiante dans un exsiccateur, sa formule est $(C_9H_6ON)_2Cd, 2OH_2$ ([11]), ([8]), ([12]). Selon les auteurs, à 100°C., il devient anhydre ou bien conserve soit 3,2^mol^ d'eau ([11]), soit 2 ([8]). Par séchage à 120-130-140°C, il est anhydre ([11]), ([8]). Nous trouvons :

| | $10^6 K_m$ calculé [structure (I)]. | $10^6 K_m$ mesuré. | Température de séchage. |
|---|---|---|---|
| $(C_9H_6ON)_2Cd, 2OH_2$ ....... | $-226,2$ | $-226,5$ | ambiante (à l'exsiccateur) |
| $(C_9H_6ON)_2Cd, 2OH_2$ ....... | $-226,2$ | $-226,0$ | 100° C. |
| $(C_9H_6ON)_2Cd$ .............. | $-200,3$ | $-200,7$ | 125° C. |

La concordance entre les susceptibilités moléculaires mesurées et calculées nous fait attribuer aux *o*-hydroxyquinoléates une structure du type (I). Le diamagnétisme théorique de la forme (II) serait nettement inférieur.

On doit, d'autre part, admettre les degrés d'hydratation suivants :

| Température de séchage. | O-hydroxyquinoléates de Mg. | Zn. | Cd. |
|---|---|---|---|
| Ambiante (à l'exsiccateur)........ | $4OH_2$ | $2OH_2$ | $2OH_2$ |
| 100°.............................. | $2OH_2$ | 2 | $2OH_2$ |
| 125°.............................. | | anhydre | anhydre |
| 130°.............................. | anhydre | | |

L'eau de cristallisation est certainement maintenue par des liaisons très faibles, car l'additivité est respectée, contrairement à ce qu'on enregistre pour les sels alcalino-terreux ([13]).

## CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés élastiques des fibres textiles.* Note ([1]) de MM. Pierre Chevenard et Georges Champetier.

Selon les vues actuelles ([2]), les textiles animaux, végétaux ou artificiels sont formés de longues chaînes macromoléculaires réunies par des chaînes latérales ou des liaisons hydrogène dont la solidité détermine la plus ou moins grande extensibilité de la fibre. Dans la kératine : laine, cheveux etc, les longues chaînes du squelette polypeptidique sont repliées régulièrement sur elles-

([11]) Berg, *Zeits. anal. Chem.*, 71, 1927, p. 321.

([12]) Wenger, Cimerman et Wyszerwianska, *Microchem.*, 18, 1935, p. 182.

([13]) Brindley et Hoare, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 619.

([1]) Séance du 8 avril 1946.

([2]) W. T. Astbury, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1933, p. 193; W. T. Astbury et H. J. Woods, *Phil. Trans.*, 232, 1933, p. 333; K. H. Meyer et L. Misch, *Helv. Chem. Acta*, 20, 1937, p. 234; J. W. Ellis et J. Bath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2859; W. O. Baker et C. S. Fuller, *J. Amer. Chem, Soc.*, 64, 1942, p. 2399; G. Champetier et J. Bonnet, *J. Chim. Phys.*, 40, 1943, p. 217.

mêmes à l'état de repos (kératine $\alpha$) et peuvent se déplier (kératine $\beta$) quand un effort s'exerce : d'où forte extensibilité, d'ailleurs accompagnée d'hystérésis et de réactivité.

Au contraire, les longues chaînes de la soie, de la cellulose, du nylon à l'état étiré etc., se trouvent, même au repos, en état d'extension presque complète et leurs fibres sont bien moins extensibles que les poils animaux.

Si l'on considère la formule chimique développée d'une substance de la deuxième catégorie, du nylon, par exemple (*fig.* 1), on voit les liaisons qui réunissent les groupes CO, $CH_2$, NH des longues chaînes dessiner un zigzag autour d'une droite moyenne, et l'analogie s'impose avec un ressort formé d'un fil métallique ondulé. Cette analogie conduit à une prévision vérifiable : de même que l'extensibilité réversible du ressort diminue au fur et à mesure qu'il tend vers la forme rectiligne, le module de Young de la soie, de la cellulose, du nylon... doit *croître avec la charge*, à rebours de celui des métaux.

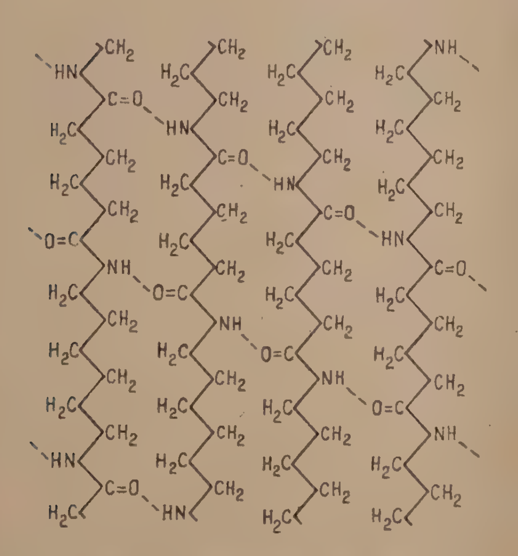



Fig. 1. — Assemblage des chaînes macromoléculaires dans le nylon.

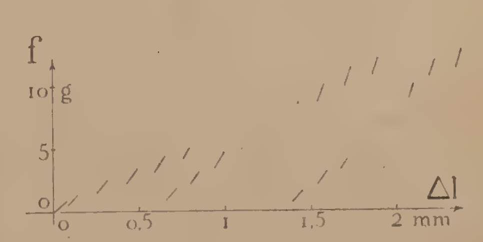



Fig. 2.

La variation prévue du module avec la charge n'apparaît pas clairement sur le diagramme force-allongement ($f$, $\Delta l$) enregistré à la manière usuelle, c'est-à-dire par traction continue poussée jusqu'à rupture. La déformation élastique réversible, en effet, est masquée par la déformation de réactivité et par la déformation permanente. Pour mesurer le module de Young sous charge donnée, il faut, conformément à la définition de M. Bouasse, faire décrire au point figuratif un petit cycle mécanique autour du point correspondant du diagramme ($f$, $\Delta l$), fixer ce cycle par répétition, puis l'enregistrer. La pente moyenne $f' = df/dl$ du petit cycle fixé est proportionnelle au module de Young pour la charge correspondant au centre du cycle.

Cette technique a été mise en œuvre au moyen d'une nouvelle micromachine à enregistrement photographique et à ressort-dynamomètre, construite par l'un de nous pour essayer les fils et rubans métalliques fins et les fibres et fils textiles. On peut choisir à volonté la longueur de l'éprouvette entre 2 et $150^{mm}$ et la vitesse d'étirage entre 6 et 300 mm/min. L'allongement est amplifié 4 ou 60 fois, selon qu'on utilise le montage direct ou le montage différentiel du trépied optique. Un jeu de douze ressorts à monture interchangeable permet d'ajuster l'échelle dynamométrique à la résistance de l'éprouvette, de telle sorte que la force représentée par la hauteur d'un diagramme, $10^{cm}$ environ, peut varier de $25^{g}$ à $40^{kg}$. Un amortisseur à huile assure au tracé photographique la vigueur requise pour déterminer avec précision la dérivée $f'$. Enfin, un dispositif automatique sert à décrire un cycle entre deux valeurs données de la force $f$; le cycle est répété dix fois afin d'en fixer le parcours, puis il est enregistré au cours d'un onzième trajet.

La figure 2 reproduit les cycles enregistrés avec un fil de nylon à l'état complètement étiré; on voit avec quelle rapidité la pente $f'$ s'élève avec la charge. L'accroissement relatif $\Delta f'/f'_0$ qui atteint 300 % croît presque linéairement avec la *valeur actuelle* de la force (*voir* la figure 3 relative à deux fibres

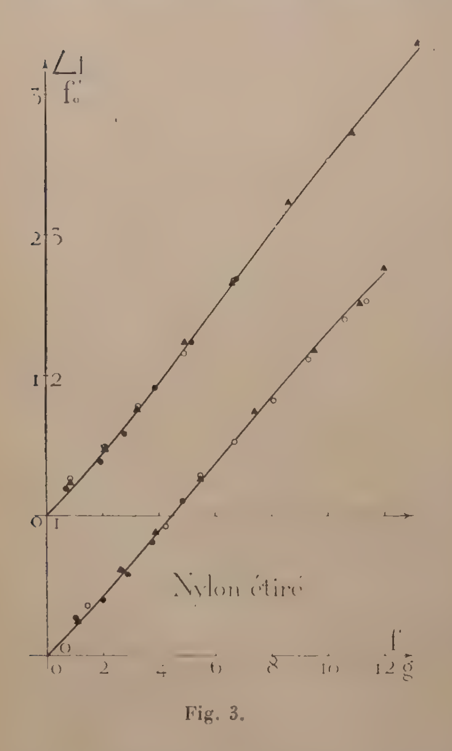



Fig. 3.

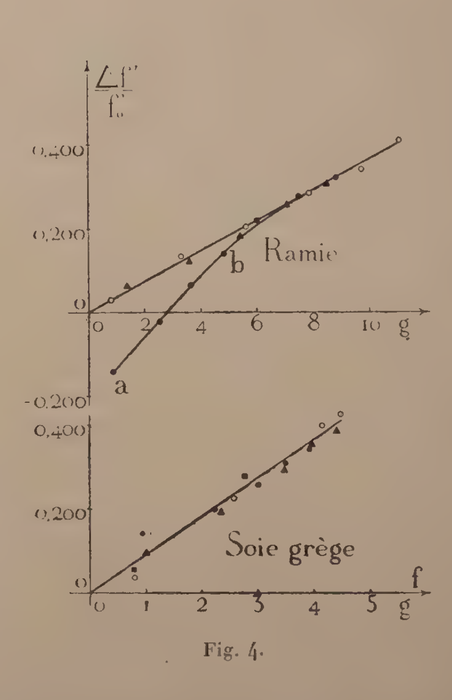



Fig. 4.

distinctes). Si, en effet, après avoir décrit une première série de cycles, on détend la fibre pour recommencer une deuxième série, puis une troisième etc.,

à une même force $f$ correspond une même pente $f'$; les points ● ○ ▲ relatifs à chacune des trois séries de la figure 2 se placent sur la même courbe de la figure 3. Ce résultat est digne de remarque car, d'une série de cycles à l'autre, la déformation permanente réduit la section et accroît la longueur de la fibre. Il paraît confirmer l'hypothèse qui attribue la déformation élastique à une ouverture temporaire et réversible des angles valenciels des longues chaînes et la déformation permanente à un glissement des chaînes les unes par rapport aux autres; après un tel glissement, le nombre des chaînes responsables de la déformation élastique est resté le même. Quoi qu'il en soit, le nylon étiré est une substance dont le module d'Young *quadruple* de valeur depuis la charge nulle jusqu'à la rupture.

On note une amplitude beaucoup moindre avec des fibres de soie grège et de ramie (*fig.* 4), dont les longues chaînes sont réunies par des liaisons hydrogène plus nombreuses que celles du nylon : $\Delta f'/f'_0$ dépasse à peine 40 % ; mais les résultats sont qualitativement identiques. La croissance linéaire se constate dès l'origine pour la soie grège. Elle se retrouve pour la ramie, mais seulement à partir de la deuxième série de cycles, alors qu'à la première correspond le tronçon *ab*. On obtient ici la preuve que les longues chaînes de la ramie ne sont pas exactement rectilignes au repos, mais en forme d'hélice à pas allongé : en effet, nous avons retrouvé une allure semblable avec un ressort d'acier pourvu de deux ondulations de pas très différents. Ainsi, l'analogie se poursuit jusque dans le détail.

Avec la kératine, les résultats sont entièrement différents : aussitôt franchie la pseudo-limite élastique d'un cheveu, on voit la pente $f'$ diminuer brusquement de plus de 30 %, puis se relever lentement à l'approche de la rupture; en même temps, les petits cycles deviennent nettement plus enflés que le cycle décrit au voisinage de l'origine. Il reste à interpréter cette chute du module et cet accroissement de l'hystérésis mécanique.

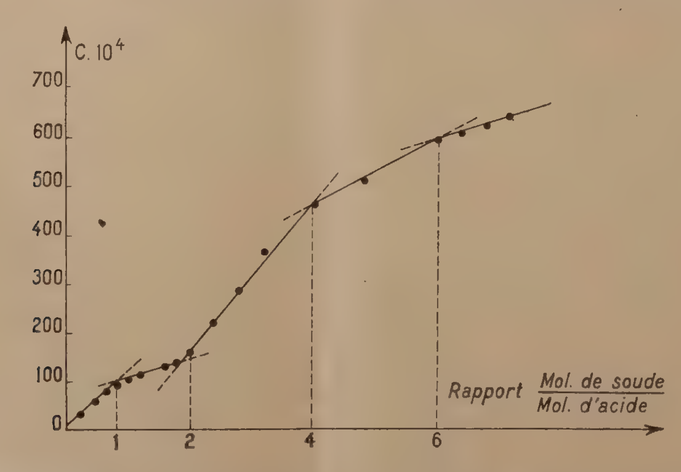
Dès maintenant, les résultats obtenus avec les fibres dont les chaînes sont en état d'extension presque complète font espérer que la méthode micromécanique, dont l'intérêt est évident pour les recherches techniques et pour le contrôle des fabrications, est destinée à prendre rang parmi les méthodes physiques utilisables pour l'étude des composés macromoléculaires, des hauts polymères fibreux en particulier.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution de l'acide tellurique.* Note ([1]) de M. **François Fouasson**, présentée par M. Paul Pascal.

L'acide tellurique donne par cristallisation deux degrés différents d'hydratation : il forme l'hydrate $TeO_4H_2, 6H_2O$, qui se dépose aux températures inférieures à 10°, et l'hydrate $TeO_4H_2, 2H_2O$. Ce dernier, très stable, ne commence à perdre de l'eau qu'à partir de 120°, encore faut-il plusieurs mois à cette température pour que la déshydratation soit complète. On a supposé que dans ce dernier corps les deux molécules d'eau étaient de constitution, et que l'acide devait s'écrire $Te(OH)_6$, formule qu'est venue étayer solidement la découverte par Pellini ([2]) des dérivés $Te(OCH_3)_6$.

Cette formule $Te(OH)_6$ suggère l'idée d'un corps hexaacide. Nous avons cherché à mettre en évidence ces fonctions acides en suivant par conductimétrie la neutralisation d'une solution d'acide tellurique par une solution de soude. Blanc ([3]) avait déjà annoncé cette étude, mais sans la pousser beaucoup au delà de la neutralisation de la deuxième fonction acide.

Nous avons fait trois essais, à trois températures voisines de 31°, avec des concentrations très différentes d'acide et de soude, et construit dans chaque cas la courbe représentant la variation de la conductibilité de la solution en fonction du rapport mol. de soude/mol. d'acide présentes dans la solution. Les trois courbes ont exactement la même allure; nous reproduisons l'une d'elles.




Elle présente quatre points anguleux, pour les valeurs 1, 2, 4 et 6 respectivement du rapport : mol. de soude/mol. d'acide; les valeurs 1 et 2 étant légèrement décalées, probablement par suite d'hydrolyse; tandis que les valeurs 4

([1]) Séance du 8 avril 1946.

([2]) *Gazz. Chim. Ital.*, 46, 1916, p. 247.

([3]) *J. chim. Phys.* 18, 1920, p. 41.

et 6 correspondent rigoureusement aux points anguleux de la courbe. Ce qui nous conduit à admettre que l'acide tellurique est un hexa-acide, qu'il doit s'écrire $Te(OH)_6$ et qu'en solution il donne naissance aux sels $TeO_6H_5Na$, $TeO_6H_4Na_2$, $TeO_6H_2Na_4$ et $TeO_6Na_6$.

Deux de ces composés ont été obtenus avec certitude : le tellurate, appelé *tellurate neutre* $TeO_4Na_2$, $2H_2O$, pour lequel nous proposons la formule $TeO_6H_4Na_2$, et le *tellurate basique*, $TeO_5Na_4$, $8H_2O$, que Mylius ([4]) obtient en présence de soude concentrée et que nous proposons d'écrire $TeO_6H_2Na_4$, $7H_2O$. Le même auteur prépare, de manière analogue, le sel de lithium qu'il formule $TeO_5Li_4$, $4H_2O$ et que nous écririons plutôt $TeO_6H_2Li_4$, $3H_2O$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse asymétrique. Hydrogénation de l'acétophénone en méthylphénylcarbinol par le magnésien du chlorure d'isobornyle.* Note de MM. **Gustave Vavon**, **Charles Rivière** et **Benjamin Angelo**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les expériences faites sur le formiate, le chloroformiate, le carbonate d'éthyle ([1]) ont montré que la partie isobornylique du magnésien du chlorhydrate de pinène possède une forte propriété hydrogénante : il y a scission de la molécule $C_{10}H_{17}MgCl$ en bornylène $C_{10}H_{16}$ et en HMgCl, qui est fixé par le réactif; après traitement à l'eau MgCl est remplacé par H et, au total, 2 H se trouvent ainsi fixés.

Nous avons pensé que l'on pourrait peut-être hydrogéner par ce magnésien une cétone dissymétrique $R-CO-R'$ en alcool secondaire *actif* $R-CHOH-R'$ et réaliser *ainsi une synthèse asymétrique*. C'est ce que l'expérience a confirmé dans le cas de l'acétophénone : le *méthylphénylcarbinol formé est actif*. Il a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}$ de $+15°$ contre 44° pour l'isomère optiquement pur ([2]); il se fait donc environ 2/3 de droit pour 1/3 de gauche. Avec les formules classiques, on peut se faire de cette synthèse asymétrique l'image suivante : à l'instant qui précède la réaction, la molécule de magnésien est au contact de l'acétophénone, $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-MgCl$ étant voisin de l'*une* des deux valences $C=O$, valences qui sont symétriques par rapport au plan déterminé par les deux valences $CH_3-C-C_6H_5$. Cet ensemble, magnésien + acétophénone, est *différent* et *non symétrique* de l'ensemble correspondant, où $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-MgCl$ serait voisin de l'*autre valence* de $C=O$; il n'y a par suite aucune raison pour qu'ils

(4) Mylius, *Ber. d. chem. Ges.*, 34, 1901, p. 2208.

(1) Vavon et Rivière, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 286.

(2) Pickard et Kenyon, *J. Chem. Soc.*, **105**, 1914, p. 1123, qui ont dédoublé le méthylphénylcarbinol par le succinate de brucine, donnent $[\alpha]_{589}$ 41°,77.

se forment avec la même facilité et évoluent avec la même vitesse. Or l'un, par rupture de l'*une* des valences C = O, conduit à l'isomère droit; l'autre, par rupture de l'*autre* valence, conduit à l'isomère *gauche*. Les deux isomères peuvent donc se former en *quantités inégales*.

Cette synthèse symétrique est d'*un type différent* de celles qui ont été réalisées jusqu'ici par voie chimique. Dans ces dernières la cause de dissymétrie est apportée par une molécule active auxiliaire, que l'on combine *avant* la réaction à celle qui doit subir la synthèse, et que l'on détache par la suite. Cette cause existe avant, pendant et après la réaction. Ici elle est apportée par le réactif lui-même et n'existe qu'*au moment de la réaction*.

*Partie expérimentale*. — Le chlorhydrate employé est droit F 127° $[\alpha]_{578} + 35°$ (C = 0,04 dans l'alcool). Des essais préliminaires ont conduit à la technique suivante : on fait tomber $0^{mol},4$ d'acétophénone dans $1^{mol},1$ de magnésien (titre à l'iode). La réaction terminée on carbonate l'excès de magnésien et décompose par ClH dilué. L'acide camphane carbonique est extrait de l'éther par la soude; on chasse l'éther et distille sous vide. Après deux rectifications on obtient, avec un rendement de 50 à 55 %, un alcool $É_{13}$ 94° dont $[\alpha]_{578}$, dans 10 préparations, a oscillé entre + 14° et + 16°,50 et celui de l'acide entre + 10 et + 12°. Cette dernière valeur montre que c'est bien la partie isobornylique qui a hydrogéné l'acétophénone ([3]).

*Le corps obtenu est le méthylphénylcarbinol*. — 1° On en fait le phtalate acide qui est *racémique*; il a bien le point de fusion attendu, 107-108°. P. M. trouvé 272, calc. 270.

2° On oxyde l'alcool par l'acide chromique en solution acétique. On fait l'oxime de la cétone obtenue et celle de l'acétophénone de départ : les deux oximes et leur mélange, à 3 pour 1 ou 1 pour 3, fondent à 58°,5.

Nous avons cherché à séparer, par *cristallisation*, le corps actif du racémique. Des essais sur le succinate, le maléate, le *p*-nitrobenzoate, qui sont actifs, ne nous ont pas conduits au but. Nous avons été plus heureux avec la phényluréthane. Celle-ci se fait avec un rendement presque quantitatif quand on abandonne pendant deux jours un mélange à parties égales d'alcool et d'isocyanate. A un alcool + 15° correspond une phényluréthane + 35°.

La séparation, dont les détails ne sauraient figurer ici, repose sur le principe suivant : on amorce une solution sursaturée, alternativement par des germes racémiques, puis par des germes actifs. L'échantillon le plus actif que nous ayons obtenu, et que l'on peut considérer comme l'isomère optique pur, a comme constantes F 99°, $[\alpha]_{578} + 109°$, $[\alpha]_{546} + 127°$, $[\alpha]_{436} + 234°$ (C 0,04 benzène à 16°) contre, pour l'alcool obtenu par dédoublement ([4]), F 99°, $[\alpha]_{589}$ 101°,50.

*Nous sommes revenus à l'alcool actif* : en chauffant 9gr de phényluréthane légèrement racémisée, $[\alpha]_{578}$ 100°, avec de la potasse normale à l'ébullition,

([3]) Vavon et Rivière, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 1016.
([4]) Mc Kenzie et Clough, *J. Chem. Soc.*, **103**, 1913, p. 697.

pendant 1 heure 1/2, on obtient $4^g,5$ d'alcool, $É_{15}$ 96°, $d_D^{15}$ 1,015, $n_D^{15}$ 1,5349, $[\alpha]_{578} + 40°$, $[\alpha]_{546} + 45°,70$, $[\alpha]_{436} + 80°,10$.

Ces nombres, joints à ce qui précède, ne laissent aucun doute sur la synthèse asymétrique du méthyl-phénylcarbinol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un acide phénol apparenté aux hormones sexuelles.* Note de M. **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que l'activité œstrogène de l'acide appelé *bisdéhydrodoisynolique* (II), qui résulte de l'ouverture du noyau D de l'équilénine (I) est très supérieure à celle de cette hormone et que cette activité se manifeste par voie buccale.

(I) (II) (III) (IV)

Il m'a paru intéressant de préparer l'acide phénol (IV), benzologue inférieur de l'acide bisdéhydrodoisynolique, d'autant plus que récemment Bachmann et Thomas [1] ont effectué la synthèse de la cétone phénol (III), benzologue inférieur de l'équilénine (I) et que ces auteurs ont constaté que ce produit est actif à $5^{mg}$. On pouvait espérer que cette augmentation de l'action œstrogène par passage de (I) à (II) se manifesterait également par passage de (III) à (IV).

J'ai donc préparé l'acide (IV), ou acide éthyl-1 méthyl-2 hydroxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2, en m'inspirant de la belle synthèse totale réalisée par Miescher [2] pour l'acide (II). La matière première pour cette synthèse a été la cétone (IX), employée également par Bachmann pour la synthèse du corps (III).

(V) (VI) (VII) (VIII) (IX)

Voici la marche suivie pour l'obtention de cette cétone : la tétraline se laisse facilement sulfoner et l'on passe, par fusion alcaline suivie de méthylation, à la

(1) *J. Am. chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 94

(2) *Helv. chim. Acta.*, **28**, 1945, p. 1342

méthoxytétraline (V). Une oxydation chromique conduit à la méthoxytétralone (VI); l'action de l'oxalate de méthyle fournit un ester glyoxalique $C_{14}H_{14}O_5$ (VII), F 77-78°; trouvé %, C 64,07; 5,43; pour C 64,11; H 5,38.

Cet ester glyoxalique se décompose sous l'action de la chaleur et en présence de poudre de verre en libérant quantitativement de l'oxyde de carbone [51$^{mg}$,7 ont été chauffés à 180° sous vide : on a recueilli 4$^{cm^3}$,3 de CO; théorie 4,4].

On obtient alors l'ester β-cétonique $C_{13}H_{14}O_4$ (VIII), F 87-89°; trouvé %, C 67,1; H 6,07; calculé, C, 67,65; H 6,02. La méthylation de son dérivé sodé fournit de gros losanges, F 92°; c'est l'ester β-cétonique méthylé $C_{14}H_{16}O_4$ (IX); trouvé %, C 67,9; H 6,5; calculé, C 67,7; H 6,5.

$CO_2CH_3$ OH $CH_3O$ (X) — $CO_2CH_3$ CH–$CH_3$ $CH_3O$ (XI) — $CO_2H$ CH–$CH_3$ $CH_3O$ (XII) — $CO_2H$ $CH_3O$ (XIII)

Le bromure d'éthyle magnésium réagit sélectivement sur la fonction cétone de cet ester β cétonique non énolisable pour fournir avec un excellent rendement l'un des deux carbinols théoriquement possibles $C_{16}H_{22}O_4$ (X). Celui-ci est en cristaux trapus F 101° (cyclohexane); trouvé % C 68,7; H 7,83; calculé C 69,0; H 7,97. Ce carbinol a été déshydraté par simple chauffage à 180° avec son poids de bisulfate de potassium. On obtient alors une huile, mélange de deux isomères (XI) (isomérie éthylénique), dont l'un se sépare spontanément en très gros cristaux. F 60-61° $C_{16}H_{20}O_3$; trouvé %; C 73,97; H 7,76; calculé, C 73,82; H 7,74.

Le mélange de ces deux isomères est saponifié à 160° par la potasse et l'alcool; l'acide brut obtenu (XII) est hydrogéné dans l'éther anhydre par le platine Vavon; après fixation en quelques minutes de la quantité théorique d'hydrogène (une molécule) on isole l'un des deux acides isomères (XIII) $C_{15}H_{20}O_3$ que l'on cristallise plusieurs fois dans le méthanol dilué; F 130-131°; trouvé %, C 71,63; H 7,95; calculé C 72,58; H 8,12.

On peut obtenir ce même acide en hydrogénant d'abord le mélange des isomères (XI) et en saponifiant ensuite.

La déméthylation de cet acide-ester phénolique effectuée par chauffage avec 5 fois son poids de chlorhydrate de pyridine à 185° conduit à l'acide final cherché (IV) $C_{14}H_{18}O_3$. F 153-154°; trouvé %, C 71,9, H 7,8; calculé C 71,77; H 7,75.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la bromuration et la chloruration des amino-2-thiazols*. Note (1) de M<sup>lle</sup> **Yvonne Garreau**, présentée par M. Paul Lebeau.

Après avoir étudié l'ioduration de quelques amino-2-thiazols et de leurs dérivés acétylés (2), j'ai effectué des recherches analogues en ce qui concerne la bromuration et la chloruration.

Les thiazols expérimentés sont l'amino-2-thiazol (I), l'amino-2-méthyl-4-thiazol (II), l'amino-2-phényl-4-thiazol (III), et l'acide amino-2-thiazol-carbonique-4 (IV) :

```
HC═══════CH      CH3—C═══════CH      C6H5—C═══════CH      HO2C—C═══════CH
|         |           |         |           |         |           |         |
N         S           N         S           N         S           N         S
  ╲\    /               ╲\    /               ╲\    /               ╲\    /
    C                     C                     C                     C
    |                     |                     |                     |
   NH2                   NH2                   NH2                   NH2
   (I)                   (II)                  (III)                 (IV)
```

Un seul des dérivés halogénés des composés précédents a été signalé, l'amino-2-méthyl-4-bromo-5-thiazol. Eiji Ochiai et Fujio Nagasawa (3) l'ont obtenu en traitant le thiazol correspondant en milieu sulfurique par le brome. J'ai amélioré cette préparation en remplacant, l'acide sulfurique dilué, par l'acide chlorhydrique concentré, car, alors, le chlorhydrate d'amino-2-méthyl-4-bromo-5-thiazol précipite immédiatement presque pur.

Mais c'est l'acide acétique qui paraît être le solvant le plus indiqué et dont l'emploi peut être généralisé pour la bromuration.

L'amino-2 phényl-4-thiazol donne, dans ces conditions, le bromhydrate d'amino-2-phényl-4-bromo-5-thiazol, qui cristallise en prismes (F 191°), solubles dans les alcools méthylique et éthylique absolu chauds (recristallisation); peu solubles dans l'acétone, le benzène, l'acétate d'éthyle; insolubles dans l'éther.

La base bromée peut être précipitée de la solution alcoolique du bromhydrate par la quantité calculée d'ammoniaque très diluée. Elle cristallise en aiguilles (F 107-108°), très solubles dans tous les solvants usuels. Son chlorhydrate forme de très belles aiguilles (F 98°), très solubles dans les solvants usuels, sauf le benzène et l'acétate d'éthyle.

Le brome est bien fixé sur le carbone 5 du groupe thiazol et non sur le noyau benzénique, car l'oxydation de la base bromée par le permanganate de sodium, en milieu sodique, à chaud, fournit de l'acide benzoïque, avec un rendement notable (35 %).

(1) Séance du 8 avril 1946.

(2) *Comptes rendus*, **208**, 1944, p. 597.

(3) *Ber. d. chem. Ges.*, **72**, 1939, p. 1470.

Par le même procédé de bromuration, j'ai pu isoler l'acide amino-2 bromo-5-thiazol-carbonique-4, soluble dans l'eau bouillante et l'acide acétique dilué chaud; (au-dessus de 240°, se décompose).

Afin d'obtenir les amino-2-thiazols bromés, on peut encore bromer les dérivés acétylés dissous dans l'acide acétique, puis éliminer le groupe acétyle par l'acide chlorhydrique concentré à chaud. C'est le procédé de choix pour préparer un dérivé bromé de l'amino-2-thiazol.

Le dérivé acétylé bromé essoré se présente sous forme de prismes (F 196°) insolubles dans l'eau, solubles dans les alcools méthylique et éthylique absolu (recristallisation), l'acétone, l'acétate d'éthyle; peu solubles dans le benzène même chaud.

On désacétyle ce produit en portant à l'ébullition, environ 1/2 heure, sa solution chlorhydrique à 50 %. Par refroidissement le chlohydrate d'amido-2-bromo-(4 ou 5)-thiazol cristallise en prismes (F 122-123°), très solubles dans les alcools méthylique et éthylique absolu (recristallisation), insolubles dans l'acétone, le benzène, l'acétate d'éthyle. La solution aqueuse de ce sel traitée par l'ammoniaque abandonne la base bromée, que l'on extrait à l'éther. Elle est cristallisée en aiguilles incolores devenant rapidement jaunes à la lumière (F 95°), très solubles dans les alcools méthylique et éthylique absolu, l'acétone et le benzène chaud, moins à froid (recristallisation); très solubles dans l'éther (extraction).

Comme pour le dérivé iodé décrit antérieurement, il est, pour le moment, impossible de préciser si l'halogène est fixé en 4 ou en 5.

La préparation des dérivés chlorés apparaît plus délicate. J'ai pu obtenir l'amino-2-méthyl-4-chloro-5-thiazol de la façon suivante : l'acétylamino-2-méthyl-4-thiazol, en solution à 6,5 % dans le tétrachlorure de carbone anhydre, est traité par le chlorure de sulfuryle ajouté par fractions. Ce composé (F 197°) est soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle (recristallisation), le chloroforme, l'acétone.

Après désacétylation, comme il vient d'être indiqué, on isole le chlorhydrate, aiguilles (F 147-148°), très solubles à chaud dans les alcools méthylique et éthylique absolu; peu solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle; très peu solubles dans le benzène.

La base chlorée se présente sous forme d'aiguilles (F 103,5-104°).

De même que les amino-2-thiazols iodés, les amino-2-thiazols bromés et chlorés se décomposent en milieu aqueux à l'ébullition. On observe alors la formation de l'hydracide correspondant.

En raison de la mobilité de l'halogène, ces dérivés permettent de réaliser de nombreuses synthèses.

En résumé, par action du brome en milieu acétique et par action du chlorure de sulfuryle en solution dans le tétrachlorure de carbone, j'ai préparé les dérivés respectivement bromés et chlorés de plusieurs amino-2-thiazols et de leurs produits d'acétylation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du pentachlorure de phosphore sur la lewisite et l'homolewisite*. Note [1] de M. **Léonce Bert**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous ne possédons pas de règles qui permettent de prévoir le pouvoir parasiticide d'un corps dont nous connaissons la constitution. Tout au plus pouvons-nous dire que souvent l'arsenic, le chlore, le noyau benzénique confèrent à une combinaison organique plus ou moins de la toxicité qui leur est propre. C'est ainsi, par exemple, que l'hexachlorobenzène et le dichlorodiphényltrichloréthane (D. D. T.) viennent de se révéler comme insecticides puissants et universels. Ces deux éclatantes réussites nous ont incité à perchlorer la lewisite et l'homolewisite, dans l'espoir, d'une part de faire disparaître leur redoutable agressivité pour l'homme et les animaux domestiques, d'autre part de conserver, voire d'exalter leurs propriétés parasiticides.

A cet effet nous avons chauffé, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, un mélange équimoléculaire de lewisite ou d'homolewisite et de pentachlorure de phosphore.

Ce dernier se dissout peu à peu et le liquide entre en ébullition. En fractionnant le produit de la réaction, d'abord à la pression ordinaire, puis sous pression réduite, nous avons isolé successivement :

1° avec la lewisite : du trichlorure de phosphore, du trichlorure d'arsenic, du tétrachloréthane symétrique et de la lewisite inaltérée;

2° avec l'homolewisite : du trichlorure de phosphore, du trichlorure d'arsenic, du tétrachloropropane-1.1.2.3 et de l'homolewisite non combinée. Dans l'un et l'autre cas, pas trace du dérivé perchloré attendu.

Ces résultats s'expliquent comme suit :

La lewisite ou dichloro-β-chlorovinylarsine fixe à chaud le chlore cédé par le pentachlorure de phosphore et donne du tétrachlorure de αββ-trichloréthylarsonium, qui se décompose en trichlorure d'arsenic et tétrachloréthane symétrique :

$$Cl_2As{-}CH{=}CHCl + 2PCl_5 = 2PCl_3 + Cl_4As{-}CHCl{-}CHCl_2,$$
$$Cl_4As{-}CHCl{-}CHCl_2 = AsCl_3 + CHCl_2{-}CHCl_2.$$

Avec l'homolewisite, ou dichloro-ω-chlorallylarsine,

$$Cl_2As{-}CH_2{-}CH{=}CHCl + 2PCl_5 = 2PCl_3 + Cl_4As{-}CH_2{-}CHCl{-}CHCl_2,$$
$$Cl_4As{-}CH_2{-}CHCl{-}CHCl_2 = AsCl_3 + CH_2Cl{-}CHCl{-}CHCl_2.$$

On savait que les tétrachlorures d'alkylarsonium étaient des composés fragiles, aisément dédoublables en trichlorure d'arsenic et chlorure d'alkyle; pour complexes qu'elles soient, la lewisite et l'homolewisite transitoirement perchlorées se comportent exactement de même.

---

(1) Séance du 8 avril 1946.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Production et rupture d'orientations pilotes dans les accolements du nitrate d'ammonium sur le mica muscovite.* Note [1] de M. Raymond Hocart et Mlle Agnès Mathieu-Sicaud.

Nous avons indiqué [2] comment s'accolent sur le mica les phases I, II, III du nitrate d'ammonium obtenues à partir de la phase I issue de la fusion; les orientations s'établissaient à 30° (et à 60°) de la rangée [010] du mica; une quatrième phase, IV, dont le domaine de stabilité en milieu humide est compris entre 32°,4 et la température ordinaire, est de symétrie orthorhombique.

Pour toutes les phases une orientation parallèle ou perpendiculaire à [010] du mica est réticulairement possible, au même titre que celle à 30° (et 60°), grâce à la concordance approchée de mailles multiples. Mais elle ne se manifeste pas dans I venant de la fusion, et n'apparaît pas dans la suite des transformations conduisant aux phases II et III; l'orientation adoptée par I jouant le rôle de *pilote*.

Confirmation de cette hypothèse est donnée si, en partant de la phase IV rendue indépendante de I, on obtient les deux séries d'orientations prévisibles qui se conservent quand on revient à la phase I.

On obtient commodément cette indépendance, par recristallisation de IV, à la faveur d'une coupe épaisse et suffisamment desséchée pour que la phase III disparaisse dans la suite des transformations de I vers IV. On observe alors pour IV non seulement les orientations à 30° (et 60°) déjà signalées [1], mais aussi celles à 90°. Pour la phase IV, cette dernière orientation, qui est nouvelle, implique la coïncidence approchée de la maille (001) du mica (rectangle centré) avec une maille (110) de cotés 4,96 Å, et 7,92 Å du nitrate. Pour la phase I on a une maille (001) de côtés 4,40 Å et 8,80 Å.

Si la phase I ne présente pas les orientations à 90°, ce qu'il serait *a priori* légitime de prévoir, on peut tenter de l'expliquer par le fait que le rapport d'axes 7,92/4,96 est notablement plus proche de celui d'un réseau sénaire (1,732 en notation orthorhombique) que le rapport d'axes 8,80/4,40 de la phase I.

Dans des conditions d'état de coupe voisines de celles réalisées pour obtenir l'indépendance de la phase IV, il arrive que, parfois, la phase III apparaisse spontanément au sein du système en transformation, comprenant encore à la fois II et IV, et dans lequel IV recristallise. L'apparition de III se fait dans le domaine spatial de II et dans le domaine spatial de IV.

---

(1) Séance du 8 avril 1946.

(2) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 237.

Les cristaux de III provenant de II (transformation de cristal à cristal) sont orientés à 30° (et 60°) de [010], sous l'influence pilote de I, antérieure à II.

En revanche les cristaux de III naissant de IV sont orientés à 30° (et 60°) et 90° de [010], sous l'influence pilote de IV qui, grâce à la recristallisation, est devenue indépendante de I.

*Conclusion.* — Les orientations pilotes décrites dans la présente Note fournissent un nouveau procédé d'approche pour l'étude des relations mutuelles des phases paramorphes du nitrate d'ammonium. Ceci implique l'idée d'un réarrangement sans bouleversement total architectural.

## GÉOLOGIE. — *Sur la formation du détroit Morvano-Vosgien.* Note de M. René Abrard.

L'étude de l'histoire du détroit Morvano-Vosgien se heurte à de grandes difficultés, dont la plus grave est la question préjudicielle de savoir à quel moment il s'est formé. En effet, si l'on sait que le Morvan était sous les eaux pendant le Lias et probablement aussi pendant le Bajocien et peut-être le début du Bathonien (de même que les monts du Charollais et du Beaujolais qui, moins surélevés, ont conservé des lambeaux beaucoup plus importants de leur couverture jurassique), une incertitude à peu près totale règne quant à l'époque à laquelle le massif Vosges-Forêt Noire a été exondé après son histoire hercynienne.

Certains pensent, en se basant sur les différences de faciès entre la Lorraine et la zone sous-vosgienne, que son émersion date du Bathonien. D'autres, en présence de Callovo-Oxfordien dans la vallée du Rhin, admettent qu'il a été recouvert pendant tout le Jurassique et l'atteinte, par sondages sous le Tertiaire, de couches paraissant lusitaniennes, paraît venir à l'appui de leur opinion. Mais tout ceci peut s'expliquer, comme l'a dit Léon Bertrand, par un golfe ouvert vers le Sud occupant sur l'emplacement de la vallée du Rhin une dépression qui devait plus tard s'effondrer.

L'examen des faciès ne peut à lui seul donner des résultats probants; les ravinements de l'Aalénien, l'apparition de calcaires à Polypiers dans la région de Toul et Villey-Saint-Étienne, vers la limite Bajocien-Bathonien, ne sont que des présomptions en faveur de la présence d'une terre émergée à peu de distance. Les récifs lusitaniens, au contraire, ont tout à fait le caractère de récifs frangeants et paraissent indiquer une terre continue du Sud des Vosges aux Ardennes, et ceci est confirmé par la présence de végétaux terrestres dans l'oolithe de Saint-Mihiel.

Une autre méthode peut être employée pour déterminer à quel moment s'est soulevé le Massif Vosges-Forêt Noire; elle consiste à rechercher, en partant d'un point de la bordure orientale du Bassin de Paris tel qu'il se présente actuellement, situé en avant des Vosges, et en se dirigeant vers le centre, si les

couches d'un étage déterminé diminuent ou augmentent d'épaisseur. Lorsque les Vosges-Forêt Noire étaient sous les eaux, le Bassin de Paris n'était pas individualisé et constituait le prolongement occidental de la cuvette germanique; les sédiments jurassiques de sa bordure orientale actuelle se déposaient en zone relativement profonde et devenaient moins épais vers le littoral occidental; ils doivent donc, comme le Trias, mais avec moins de rapidité, s'amincir lorsqu'on se dirige de l'Est vers l'Ouest. Au contraire, une fois les Vosges soulevées et le Bassin de Paris séparé de la région germanique, la zone de dépression maximum s'est déplacée vers le centre; les assises doivent donc d'abord prendre de l'épaisseur d'Est en Ouest, passer par un maximum, puis diminuer de puissance vers le Massif armoricain.

Il en résulte que des assises d'un étage diminuant d'épaisseur d'Est en Ouest, indiqueront qu'à ce moment les Vosges étaient immergées et qu'inversement, une augmentation d'épaisseur dans la même direction pourra être interprétée comme la preuve de leur émersion. Ceci bien entendu dans l'ensemble et sans tenir compte des variations localisées. Les sondages profonds sont peu nombreux, mais on peut suivre les couches le long de la bordure nord du Massif Central, car, sans trop extrapoler, on peut admettre que les conditions y reproduisent d'une manière atténuée ce que l'on observerait plus au centre sur le même méridien.

Le tableau suivant indique les épaisseurs en mètres d'après ces données et d'après les résultats des sondages de Saint-Martin-du-Vivier (Douxami), Incarville (Bigot et Fortin), Ferrières-en-Bray (Pruvost), portant sur les étages qui paraissent ne pas avoir été trop ravinés aux points de puissance minimum.

| | Région de Mirecourt. | St-Martin-du-Vivier. | Incarville. | Ferrières-en-Bray. | Bord Nord du Morvan. | Berry. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Séquanien...... | 50 | 105 | 67 | 55 | 90–150 | 45 |
| Rauracien...... | 45–50 | | | 154 | 180 | 90 |
| Oxfordien...... | 100–120 | 107 | 130 | 166 | – | 10 |
| Callovien...... | 10–15 | | 59 | | 10–15 | 40 |
| Bathonien...... | 81 | 97 | 122 | 146 | 120–140 | 50–55 |
| Bajocien....... | 75–90 | 87 | – | 78 | 40–50 | 40 |
| Toarcien....... | 50 | – | – | 50 | 16–18 | 60 |
| Domérien...... | 90 | – | – | 46 | 70 | 20–30 |

En ne tenant pas compte de Ferrières-en-Bray où, ainsi que l'a indiqué P. Pruvost, les couches ont une épaisseur très supérieure à la normale, on constate un amincissement des assises d'Est en Ouest, en ce qui concerne le Domérien, le Toarcien (avec épaississement localisé dans le Berry), le Bajocien et un épaississement en ce qui concerne le Bathonien, le Rauracien et le Séquanien. On serait donc conduit à admettre que, jusqu'au Toarcien inclus, le Bassin de Paris et le Bassin germanique n'ont fait qu'un. A partir de l'Aalénien-Bajocien se sont manifestées des tendances à l'émersion des Vosges-Forêt Noire qui se

sont amplifiées au Bathonien où les Vosges étaient soit émergées, soit à l'état de haut-fond très caractérisé; leur émersion est devenue complète au moins à partir de l'Argovien.

Les conclusions sont à réserver en ce qui concerne le Callovien et l'Oxfordien, en raison de ravinements probables pour le premier et de faciès particuliers pour le deuxième, en grande partie à l'état de gaize.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence des glandes externes sécrétant des substances amères dans* Ballota nigra *et dans d'autres plantes de la famille des Labiées.* Note [1] de M. **Jean Politis**, présentée par M. Louis Blaringhem.

On sait, par nos recherches antérieures, que les glandes externes (poils sécréteurs ou poils glanduleux) de certaines Composées renferment des substances amères. De nouvelles observations nous ont montré que la *Ballota nigra* L. et d'autres plantes de la famille des Labiées portent aussi des glandes produisant une sécrétion amère.

Une coupe d'une feuille de *Ballota nigra* montre que les deux épidermes portent un grand nombre de poils tecteurs très longs, formés de 3 à 4 cellules dont la cellule terminale est très allongée et pointue. Entre ces poils, et surtout à l'épiderme inférieur des jeunes feuilles, on rencontre des glandes externes à pédicelle court et à tête sphérique. La tête est composée de 8 cellules sécrétrices, dont la cuticule soulevée forme une cavité qui se remplit d'une sécrétion amère.

Outre ces glandes à pédicelle court, on trouve sur les jeunes feuilles des glandes à pédicelle long et à tête plus petite que celle des glandes portées par un pédicelle court. Les pédicelles des glandes à pédicelle long sont formés de deux cellules, et la tête qui est soutenue par ces pédicelles est constituée par deux à quatre cellules. Les glandes à pédicelle long sont rares sur la face supérieure des feuilles et moins nombreuses que les glandes à pédicelle court sur la face inférieure.

La tige, comme les feuilles, porte de longs poils tecteurs, pluri-cellulaires, unisériés et des glandes à pédicelle court et à pédicelle long, ressemblant à celles des feuilles. On rencontre aussi des poils tecteurs et de nombreuses glandes sessiles sur la face externe du calice.

La racine de cette plante, le mésophylle, les tissus de la tige situés sous l'épiderme manquent de substances amères. Seul l'épiderme glandulifère a un goût amer, dû à la sécrétion des glandes externes. Leur développement est très simple. Si l'on fait des coupes transversales très minces d'une feuille très jeune et qu'on les examine sous le microscope, on peut suivre tous les stades du déve-

(1) Séance du 8 avril 1946.

loppement des glandes à pédicelle court et à pédicelle long. Les glandes à pédicelle court se forment de la façon suivante : une cellule épidermique, la cellule mère de la glande, grossit ; elle se divise en deux cellules, par une cloison parallèle à la surface de la feuille. De ces deux cellules celle de la base reste attachée à l'épiderme et forme le pédicelle court de la glande ; la cellule terminale sphérique se divise par une cloison perpendiculaire à la surface de la feuille en deux cellules, qui, par d'autres cloisons, se divisent en huit cellules.

Ainsi la cellule épidermique initiale forme finalement une glande à pédicelle court et à tête sphérique. Les cellules de la tête sont le siège d'une sécrétion. La sécrétion commence après le plein développement des glandes quand la cuticule des cellules sécrétrices se soulève. La cavité formée entre la cuticule des cellules sécrétrices et la partie cellulosique des parois est remplie d'un liquide amer, transparent et très réfringent. Le produit de sécrétion s'accumule parfois en telle quantité dans cette cavité que la cuticule peut se déchirer.

Outre la substance amère on trouve, sous la cuticule des cellules sécrétrices, de l'huile essentielle, comme il résulte de l'examen microchimique.

Nous avons trouvé des glandes semblables aux précédentes, sécrétant des subtances amères, dans les espèces suivantes de la famille des Labiées : *Ballota hirsuta* Schlut., *Scutellaria canescens* Nutt., *Scutellaria alpina* Linn., *Scutellaria altissima* Linn., *Salvia austriaca*, Jacq., *Salvia angustifolia* Cav., *Salvia azurea* Lam., *Salvia involucrata* Cav., *Coleus scutellarioides* Benth.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution du chondriome dans les cultures de tissus de* Chicorée à café (Cichorium intybus *L. variété*). *Opérations de prélèvement*. Note [1] de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Les racines de Chicorée sur lesquelles seront prélevés les explants sont stérilisées par immersion dans une solution d'hypochlorite de calcium à 4 % pendant 1 heure 30 minutes. Elles sont ensuite épluchées aseptiquement et lavées à l'eau stérilisée, renouvelée trois fois en deux heures, afin d'éliminer les restes d'hypochlorite. On prélève ensuite des prismes formés de tissus libérien, cambial et vasculaire et on les dépose sur le milieu nutritif gélosé coulé en tubes [2]. En fixant, comme témoins, des fragments de racines, d'une part avant la stérilisation et, d'autre part, après le lavage à l'eau stérile, c'est-à-dire au moment même du prélèvement, nous avons constaté des différences frappantes dans l'aspect du chondriome.

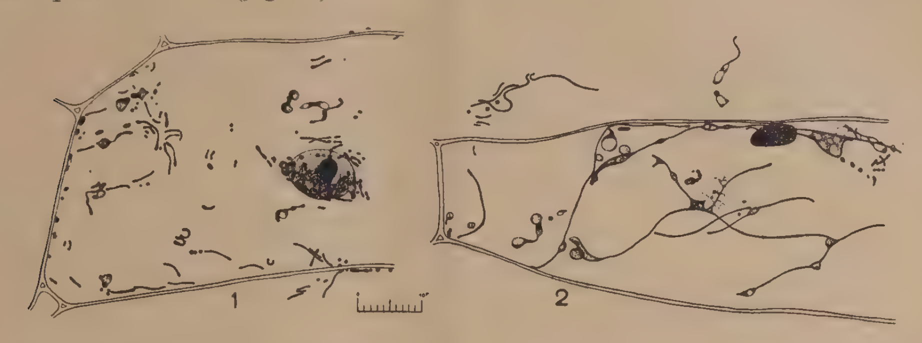
Les cellules du tubercule renferment normalement un chondriome formé de mitochondries granuleuses, de courts bâtonnets et de quelques chondriocontes plus ou moins allongés mais ne dépassant pas habituellement la longueur de

---

(1) Séance du 8 avril 1946.

(2) R.-J. Gautheret, *Manuel de technique des Cultures de tissus*, Paris, 1946, p. 111.

8 à 10 μ (*fig.* 1). Ces chondriocontes peuvent être observés sur le vivant; ils se montrent très déformables, et se ramifient parfois, mais rarement. En plus de ces chodriosomes on observe, surtout autour des noyaux, des éléments soit globuleux, soit courts et épais, qui renferment presque toujours une ou plusieurs vésicules non colorables simulant des grains d'amidon. Il ne s'agit pas d'amidon, en réalité; nous n'avons pas reconnu la nature de ces enclaves, mais nous avons pu faire verdir à la lumière les éléments qui les portent et eux seuls, ce qui démontre qu'ils représentent les plastes très peu différenciés et n'élaborant pas d'amidon (*fig.* 1).




Les pièces fixées après les opérations de stérilisation et de lavage présentent un chondriome fort curieux. Les plastes sont allongés et hypertrophiés plus ou moins. Mais, à côté de quelques mitochondries et bâtonnets intacts, se trouvent des chondriocontes d'une longueur démesurée (dépassant 100 et 150 μ), parfois plus longs que les cellules à l'intérieur desquelles ils forment des filaments flexueux et souvent ramifiés (*fig.* 2). Dans beaucoup de cellules ces longs chondriocontes portent des vésicules qui peuvent être plus volumineuses que le noyau. D'autre part ce chondriome est beaucoup moins chromophile qu'avant la stérilisation et présente à cet égard moins de contraste avec le cytoplasme. Ces observations font penser à des cellules en voie de nécrose. Or les fragments utilisés comme explants s'accroissent vigoureusement en cultures. Ceux qui ont été fixés dès 48 heures après l'ensemencement montrent que le chondriome est redevenu sensiblement normal, sauf en quelques régions retardataires.

Il s'agit donc de transformations réversibles d'une ampleur inaccoutumée. Ils rappellent de loin les processus de *cavulation* bien étudiés par Guilliermond, mais ces derniers sont irréversibles; ils conduisent à la mort de la cellule. Nous avons signalé ([3]) des processus réversibles de vésiculisation, mais ils étaient toujours beaucoup plus modestes que ceux que nous venons de décrire. Ces recherches montrent donc avec une évidence particulière que les chondriosomes sont extrêmement sensibles morphologiquement aux variations de l'activité des cellules et du milieu où elles vivent.

---

([3]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 5 et 6, 1944-1945, planche 22.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de citral dans l'essence de bergamote* (Citrus bergamia Risso). Note de MM. **Sébastien Sabetay** et **Lucien Trabaud**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Lors d'essais de déterpénation de l'essence de bergamote et de sa reconstitution synthétique, nous avons remarqué une note fraîche, citronnée, qui ne pouvait provenir que du citral ou d'un aldéhyde apparenté. Or la littérature ne fait aucune mention de la présence d'un aldéhyde de ce genre, et ceci semble d'autant plus étrange que l'essence de bergamote fait l'objet de transactions importantes (production annuelle de 150 000 à 200 000$^{kg}$) et qu'en Italie des Instituts spéciaux s'occupent de près de son examen et de son application. Dans E. Gildemeister (¹), on mentionne, comme constituants de l'essence de bergamote, les corps suivants : *d*-limonène, acétate de *l*-linalyle, *l*-linalol, alcool dihydrocuminique, nérol, terpinéol, bergaptène, octylène, pinène, camphène, bisabolène. Si l'on passe en revue les essences d'hespéridées (agrumes), on remarque que presque toutes contiennent du citral (²) (citron, orange douce, orange amère, cédrat, limette, mandarine, pamplemousse). Il est probable que les feuilles (petits-grains correspondants) en contiennent également. La présence d'aldéhyde (rougissement du réactif de Schiff) dans l'essence de bergamote est considérée par Craveri (³) comme une falsification par une essence à aldéhydes (citron).

Des échantillons d'essence de bergamote, d'origines différentes, présentaient à l'oximation des indices de carbonyle faibles, mais nets (1$^g$ d'essence consommait en moyenne 0$^{cm^3}$,2 KOH N/2), tandis que les essences déterpénées présentaient des chiffres à peu près doubles (1$^g$ consommait 0,3 à 0$^{cm^3}$,5 KOH N/2).

Pour isoler le citral, nous avons appliqué le même mode opératoire que E. S. Guenther et Ch. Grimm (⁴) ont employé pour isoler ce même corps à partir de l'essence d'oranges douces de Californie :

1444$^g$ d'essence de bergamote (déterpénée à Grasse) ont été agités pendant 12 heures avec un mélange aqueux de sulfite de sodium et de bicarbonate de sodium. On abandonne pendant 24 heures à basse température. On élimine ensuite les parties non aldéhydiques par décantation et par épuisement à l'éther. La combinaison sulfitique a été décomposée par la soude à 20 % et les aldéhydes extraits à l'éther, qu'on a chassé ensuite. Les aldéhydes

(¹) *Die ätherischen Oele*, 3$^e$ édit. allemande, 1931, p. 2.

(²) Y.-R. Naves, *Parfums de France*, 13, 1935, p. 304; voir également, *ibid.*, 9, 1932, p. 166; E. K. Nelson et H. H. Mottern, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1238; M$^{me}$ G. Igolen et M$^{lle}$ D. Sontag, *Chim. Ind.*, N° du Congrès de Chimie Industrielle, 3 *bis*, 45, 1941, p. 157; E. K. Nelson, *American Perfumer*, 29, 1934, p. 347; E. K. Nelson et H. H. Mottern, *Journ. Ind. Engin. Chemistry*, 26, 1934, p. 634.

(³) C. Craveri, *Les essences naturelles*, traduction de H. Tatu, Paris, 1929, p. 270.

(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 933.

bruts $É_{13}$ 110-125°, environ 11g,7, possédaient une odeur nette de citral et de verveine, et leur produit d'oximation dégageait l'odeur typique et caractéristique de citral-oxime. A la distillation sous vide, on a obtenu les fractions suivantes : (*a*) têtes, $É_{12}$ 92 à 110°; (*b*) $É_{13}$ 110 à 120° (citral par oximation 46,70 %); (*c*) $É_{13}$ 120 à 123° (citral par oximation 67 %); (*d*) queues. Les fractions (*b*) et (*c*) ont été transformées en combinaison citrylidène-cyanacétique. Par cristallisation dans du benzène + pentane, et en écartant les huiles qui se séparent au début et empêchent la cristallisation, nous avons obtenu des cristaux fondant à 116° (Maq.) et ne donnant pas de dépression (F mixte 118°) avec la combinaison cyanacétique préparée à partir d'un citral authentique (F 120°).

On peut donc considérer le citral comme un élément constitutif de l'essence de bergamote. La filiation biologique du citral réside certainement dans le linalol, abondant dans l'essence de bergamote et facilement oxydable en citral et, dès 1893, G. Bertrand ([5]) attirait l'attention des chercheurs sur la parenté immédiate que présentaient certains constituants d'une même essence.

RADIOLOGIE. — *De l'enregistrement des phénomènes radiologiques invisibles et, en particulier, des pulsations des artérioles pulmonaires. Kinédensographie.* Note ([1]) de M. **Maurice Marchal**, présentée par M. René Leriche.

A la suite de plusieurs tentatives, qui datent déjà de 1938, pour enregistrer les phénomènes visibles aux rayons X, tels que les pulsations du cœur, de l'aorte, que l'on voit en radioscopie, nous avons réussi, grâce à une cellule radioélectrique, à mettre au point un appareillage d'enregistrement. En perfectionnant ce dispositif nous avons réussi à déceler des phénomènes qui sont *complètement invisibles* à la radioscopie, à la radiographie et aux méthodes radiokymographiques les plus sensibles. Nous proposons d'appeler ce procédé *infra-kinédensographie*. Afin de mieux comprendre ce dernier, nous exposerons d'abord l'enregistrement des phénomènes visibles.

Les méthodes employées, dans les deux cas, sont les suivantes :

Le malade est placé devant l'ampoule radiologique et examiné à l'écran fluorescent. Entre le sujet et l'écran fluorescent, on place la cellule réceptrice spéciale qui est reliée à un oscillographe enregistreur, soit directement, soit après amplification préalable.

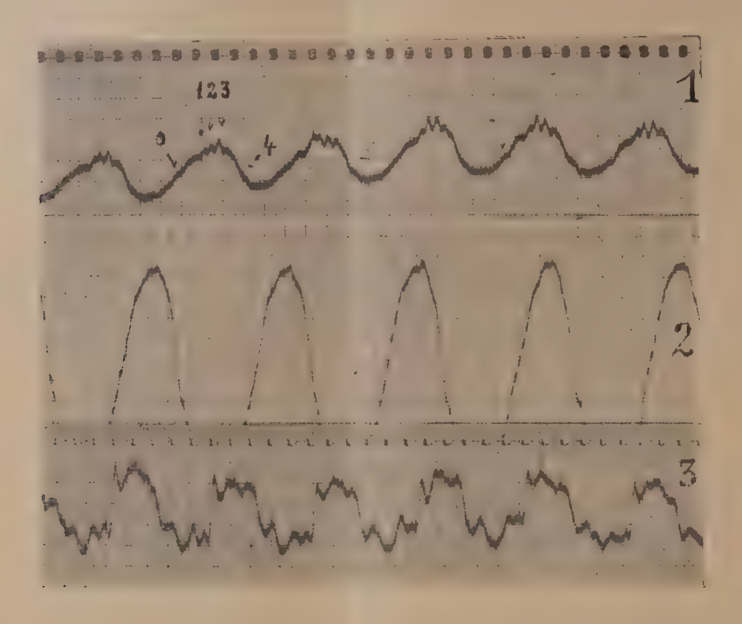
Les cellules radioélectriques réalisées sont l'organe essentiel de notre appareillage. Ce sont elles qui transforment les radiations X incidentes en courant électrique, que l'on peut ensuite amplifier et enregistrer sur un film sensible, soit seules, soit en même temps que l'électrocardiogramme et le phonocardiogramme du malade.

---

([5]) *Bull. Soc. chim. France*, 3e série, 9, 1893, p. 437.

([1]) Séance du 1er avril 1946.

A. *Domaine radiologique visible.* — 1° Voici un premier film sur papier gradué au 1/50 et au 1/10 de seconde. Malade, Mme P.




Position de la cellule réceptrice : sur le bord ventriculaire gauche. Les pulsations se suivent chaque 5/10 de seconde. Sur la branche ascendante, systole ventriculaire; un petit crochet *o* correspond à la systole de l'oreillette. Sur le sommet de la courbe (plateau) on constate plusieurs crochets que, par analogie avec les courbes cardiomanométriques de Marey, on peut interpréter comme des ondes rétrogrades prenant naissance dans l'aorte (1, 2, 3). L'oscillation 4 sur la branche descendante (diastole) doit correspondre à la fermeture des valvules sigmoïdes, puis le cycle recommence.

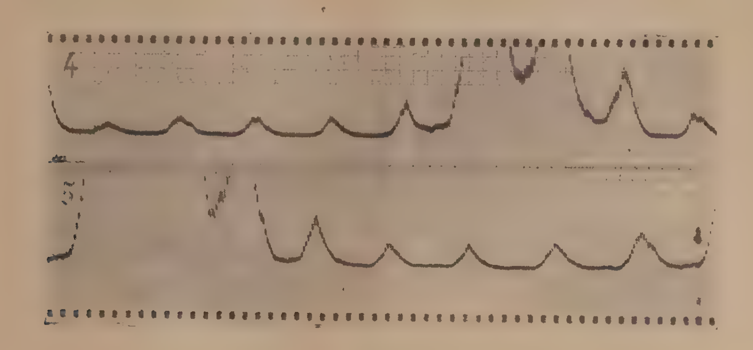
2° Courbe du ventricule droit enregistrée avec le maximum d'amplitude. La courbe obtenue est tellement ample qu'elle sort des limites du film. Il y a diminution de l'amplitude au moment de l'inspiration complète.

3° Courbe des branches hilaires de l'artère pulmonaire.

Courbe complexe, difficile à interpréter actuellement, les hiles et les pulsations de l'artère pulmonaire n'ayant pas encore été étudiés directement sur le sujet humain.

B. *Domaine radiologique infravisible infra-kinédensographie.* — Nous avons essayé d'améliorer encore la sensibilité afin de pouvoir obtenir un enregistrement des variations de mouvement et de densité qui sont du domaine infravisible, c'est-à-dire invisible en radioscopie, et impossible à enregistrer par la radiographie ou la radiokymographie. Nous avons été tenté surtout par l'essai de détection des *pulsations invisibles du parenchyme pulmonaire*.

Les courbes 4 et 5 (malade, M^lle M.-T. D.), présentées en dernier lieu, ont été obtenues avec ces appareils. La cellule radioélectrique a été placée en plein parenchyme pulmonaire. Zone externe. A cet endroit-là, en examinant le sujet, même avec des rayons X très intenses et avec le maximum de contraste possible, l'œil ne découvre aucun battement. D'autre part, la kymographie de ces régions, faite dans les meilleures conditions possibles, ne décèle aucune pulsatilité.




La courbe obtenue montre plusieurs petites pulsations allant en croissant régulièrement, puis apparaissent de très grandes ondulations, et enfin une variation inverse se produit, c'est-à-dire une diminution des oscillations, un palier et une nouvelle période de croissance, jusqu'aux très grandes pulsations, et ainsi de suite. La pulsatilité devient très ample à l'inspiration, puis diminue à l'expiration, à l'inverse des ventricules.

Nous voyons donc que, au niveau des petites arborisations terminales de l'artère pulmonaire, l'influence respiratoire est capitale. Au repos respiratoire les artérioles oscillent à peine, puis, au fur et à mesure de la croissance de l'inspiration, des pulsations très amples apparaissent. Il semble qu'il y a un véritable appel de sang par l'inspiration. Mais à cette variation pulmonaire se superpose aussi la variation de densité radiologique due au remplissage des poumons par l'air qui, comme on le voit, est considérable à ce niveau, alors que dans la région hilaire l'influence respiratoire est à peine perceptible.

Nous pensons que l'enregistrement de ce pouls capillaire du poumon peut apporter d'utiles renseignements dans les recherches des processus infectieux au début, ou dans le diagnostic différentiel des tumeurs pulmonaires au début.

Nous espérons ainsi pouvoir déceler des infiltrations tuberculeuses *avant leur visibilité radiologique*. Mais l'enregistrement des mouvements n'est pas le seul but que nous poursuivons. Nous nous proposons également de rechercher les variations de *densité* des organes, c'est-à-dire de leur opacité atomique à différents moments de la vie physiologique, par exemple les variations de l'opacité atomique du foie à jeun et pendant la période de digestion, les variations de densité de la rate à l'état pathologique, au repos et pendant le travail etc.

C'est ainsi que nous espérons pouvoir apporter de nouvelles contributions à

l'exploration d'un domaine entièrement nouveau, celui des *variations radiologiques infravisibles*.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Variations indépendantes des deux activités gonadotropes de l'urine de Femme enceinte.* Note (¹) de M. **Émile Guyénot.**

Mes recherches, effectuées sur femelles immatures de Cobayes, hypophysectomisées ou non, m'ont permis de distinguer trois actions gonadotropes différentes :

1° Une action *auxogène* (²) (= *follicle stimulating hormone* FSH), consistant dans la croissance d'un grand nombre de follicules ovariens (8, 10, 20) n'atteignant pas la maturité complète, accompagnée d'un rut plus ou moins partiel et atypique. Cette action appartient à une hormone d'origine hypophysaire (implantations ou extraits de préhypophyse; urine de Femme ovariotomisée ou ménopausique); elle s'exerce même en l'absence de l'hypophyse;

2° Une action *acmogène* (³) (= prolan A), qui détermine une puberté précoce de type physiologique : croîssance et maturité d'un petit nombre de follicules (1, 2, rarement 3 ou 4) comme dans un cycle normal; rut absolument typique. Le principe responsable de cette action est d'origine choriale et ne se trouve que dans l'urine de femme enceinte. Il n'agit qu'en présence de l'hypophyse. C'est probablement un facteur hypophysotrope qui incite l'hypophyse à sécréter, dans les conditions physiologiques, l'hormone auxogène;

3° Une action *crinogène* (⁴) (= *luteinizing hormone* LH; prolan B), exercée à la fois par l'hypophyse et par l'urine de Femme enceinte. A dose moyenne, elle produit la lutéinisation vraie (corps jaunes); à dose forte, elle détermine la pseudolutéinisation ou hypertrophie de tous les éléments d'origine thécale. Cette action se produit dans l'ovaire, même en l'absence de l'hypophyse.

L'urine de Femme enceinte provoque les actions acmogène A et crinogène C, selon la dose utilisée. Par exemple, une urine (n° 335) présente un seuil d'activité acmogène à $0^{cm^3},20$; l'action reste acmogène pure de 0,20 à $4^{cm^3},0$. La lutéinisation vraie s'observe pour des doses comprises entre 5,0 et $7^{cm^3},0$. La pseudolutéinisation enfin est obtenue avec des doses de $7^{cm^3},0$ et plus.

La plupart des auteurs admettent que ces deux actions, acmogène et crinogène, sont dues à une seule et même hormone qui agirait différemment selon la

(¹) Séance du 1ᵉʳ avril 1946.
(²) Qui engendre la croissance folliculaire.
(³) Qui engendre la maturité, la puberté.
(⁴) Qui engendre un type sécréteur.

dose. S'il en est ainsi, le rapport entre les seuils A et C doit être approximativement constant. C'est ce que j'ai cherché à vérifier.

Le *seuil acmogène* A est facile à définir : c'est la plus petite quantité d'urine qui produit un cycle ovarien et un rut d'allure physiologique. Le *seuil crinogène* C est plus difficile à déterminer. L'apparition de corps jaunes n'est pas un critère suffisant. On observe, en effet, des lutéinisations physiologiques qui ne sont pas dues à l'action du produit injecté, mais à l'intervention de l'hypophyse de l'animal traité. La glande répond à la puberté précoce que l'on a provoquée en sécrétant l'hormone lutéinisante. C'est pourquoi j'ai choisi, comme test, le début de l'hypertrophie thécale. Des numérations de noyaux dans les thèques des follicules atrétiques permettent de fixer, d'une façon objective, le taux correspondant à ce seuil. J'ai d'ailleurs vérifié que le rapport entre ce seuil crinogène et le début de la lutéinisation vraie est constant.

J'ai déterminé, pour une urine de même provenance, les seuils A et C dans l'urine des 24 heures recueillie à *divers moments de la gestation*. Voici un exemple :

*a*. le 126e jour de la grossesse, le seuil acmogène correspond à $0^{cm^3},075$ et le seuil crinogène à $0^{cm^3},6$. Le rapport des seuils $C/A = 8,0$. L'urine des 24 heures contient 15200 unités A et 1883 unités C.

*b*. le 173e jour, le rapport $C/A = 5,0/0,2 = 25,0$. L'urine contient maintenant 9000 unités A et 360 unités C.

*c*. le 269e jour, le rapport $C/A = 7,0/0,2 = 35,0$. Il y a alors, dans l'urine des 24 heures, 8550 unités A et 244 unités C.

En prenant comme terme de comparaison les taux contenus dans la première urine, on peut exprimer (en %) ainsi la diminution des deux activités :

| | Activité A. | Baisse. | Activité B. | Baisse. |
|---|---|---|---|---|
| 126e jour...... | 100 | – | 100 | – |
| 173e » ...... | 59,3 | 40,7 | 19,2 | 80,8 |
| 269e » ...... | 56,3 | 43,7 | 13,0 | 87,0 |

On voit que le rapport du seuil d'activité crinogène au seuil d'activité acmogène est loin d'être constant. Le pouvoir crinogène diminue plus vite que le pouvoir acmogène. Les deux activités varient, et c'est là le fait essentiel, de façon indépendante. L'étude d'autres urines a donné des résultats semblables.

Cette indépendance se retrouve lorsqu'on soumet l'urine à un *chauffage* au-dessus de 65° pendant des durées croissantes. La chute d'activité est d'abord très intense, mais plus rapide pour le pouvoir crinogène. Les deux courbes tendent ensuite vers une asymptote horizontale. Voici un exemple :

| Chauffage à 70° (minutes)..... | 5. | 5. | 10. | 15. | 85. |
|---|---|---|---|---|---|
| Baisse d'activité A (%)..... | 72,9 | 73,3 | 89,3 | 92,9 | 99,3 |
| » C » ..... | 95,0 | 93,4 | 96,9 | 98,7 | 99,8 |

*Conclusion.* — La constatation de telles variations *indépendantes* des deux activités acmogène et crinogène de l'urine de gestation est inconciliable avec l'hypothèse admettant la présence d'un seul principe hormonal agissant différemment suivant la dose. Elle constitue une très forte présomption en faveur de l'existence de deux principes différents.

IMMUNOLOGIE. — *Propriétés caractéristiques des anticorps formés par les molécules organiques de faible poids moléculaire.* Note [1] de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Voici quelques propriétés caractéristiques des anticorps qui apparaissent consécutivement à l'injection de molécules organiques de faible poids moléculaire [2].

I. Tout d'abord on peut localiser l'anticorps et purifier le sérum, sans que le traitement lui fasse perdre ses propriétés spécifiques. Un Lapin ($2^{kg},800$) est préparé, pendant 7 jours, par une dose totale de $260^{mg}$ de xylose, administrée en 26 injections intramusculaires. Le sérum, prélevé le lendemain de la dernière injection, est traité par le sulfate d'ammonium. Les différentes fractions (euglobuline, pseudo-globuline et sérum-albumine) sont amenées, après dialyse, à un même volume et sont examinées par l'épreuve de viscosité dans les conditions précédemment définies. On constate que l'anticorps est localisé dans les pseudo-globulines; ces dernières se montrent même plus actives que le sérum entier et entraînent, en présence du xylose, un accroissement spécifique de viscosité plus élevé (9,4 au lieu de 3,9 %).

II. D'autre part, ces anticorps sont susceptibles de réagir *in vivo*. Un Lapin ($2^{kg},510$) est préparé, pendant 10 jours, par une dose totale de $100^{mg}$ de phloridzine. Le lendemain de la dernière injection préparante, l'épreuve de viscosité est positive (augmentation de 20 %). L'animal est alors soumis, pendant 21 heures, à un traitement intensif consistant à lui administrer une dose de $72^{mg}$ de phloridzine (répartie en 3 injections regulièrement espacées). A la 24$^{e}$ heure, l'on constate une chute verticale de l'épreuve de viscosité (courbe 1) qui est alors devenue négative (— 4,3 %). Mais, après 1 jour de repos, sa valeur est en augmentation considérable (+ 12,9 %). L'animal est laissé pendant 12 jours au repos et l'on enregistre à ce moment une épreuve à peine positive (+ 1,2 %), correspondant cette fois à la disparition progressive,

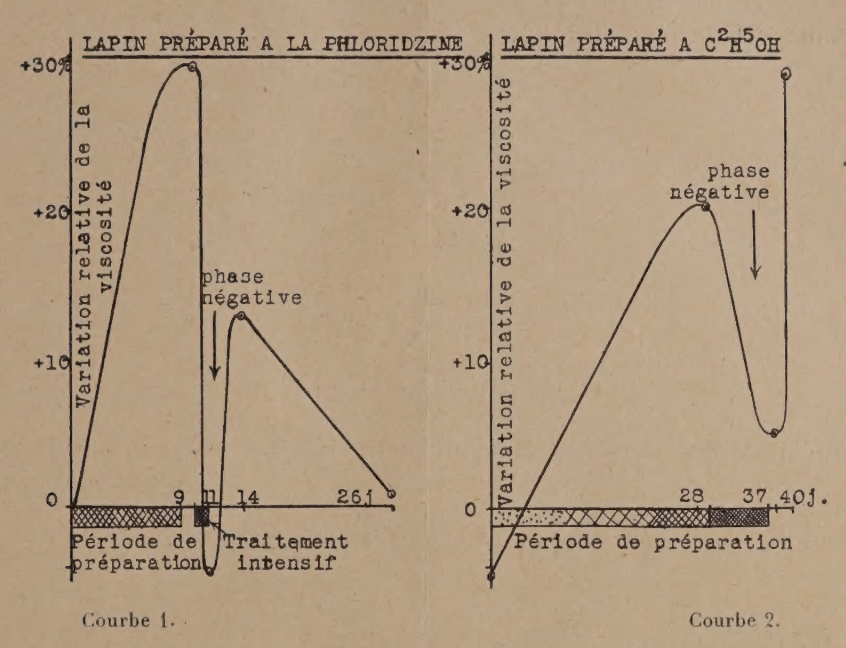
---

(1) Séance du 1er avril 1946.

(2) J. Loiseleur, *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 159 et 461.

normale, de l'anticorps. L'injection massive de phloridzine avait donc neutralisé la totalité de l'anticorps qui était, à ce moment, présent dans la circulation sanguine. Le crochet typique de la courbe 1 reproduit ici la phase négative que l'on observe chez les animaux préparés avec des antigènes protéidiques, mais avec un décalage de chronologie et une accélération des phénomènes consécutifs à la grande diffusibilité de l'antigène.

Un résultat analogue (courbe 2) est obtenu avec un Lapin préparé pendant




Courbe 1. Courbe 2.

Chute de la réaction sérique consécutivement à une injection massive d'antigène.

40 jours avec l'alcool éthylique injecté en quantités croissantes ($50^{mg}$ le $1^{er}$ jour, $3500^{mg}$ le $40^{e}$ jour). Le lendemain de cette dernière injection, l'épreuve de viscosité donne un résultat positif (+ 20,6 %). Pendant les 8 jours consécutifs, l'animal est soumis à un traitement intensif (injection quotidienne de $7^{g}$ d'alcool). Le dernier jour du traitement, l'épreuve accuse une baisse considérable (+ 5 % seulement). Mais, après 3 jours de repos, on constate le relèvement de l'épreuve de viscosité (+ 29 %). Comme dans l'expérience précédente, le *crochet caractéristique* de la courbe 2 correspond à la neutralisation *in vivo* de l'anticorps par l'excès de l'antigène.

III. Il faut enfin signaler l'intervention des variations individuelles dans l'activité des anticorps produit par un même antigène administré dans des conditions identiques. Par exemple, l'expérimentation avec l'acide *d*-tartrique conduit, chez des animaux différents, à des valeurs très variables du maximum

de l'épreuve de viscosité (+13,2 %, +30 %, +4,8 %); de même, avec le xylose, on relève des taux inégaux (+12 %, +9,1 %, +28 %, +6 %).

*En résumé*, ces modalités apparentent étroitement aux phénomènes classiques de l'immunité les anticorps obtenus ici avec des antigènes de faible poids moléculaire.

A $15^h 55^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 5^m$.

A. Lx.

## *ERRATA.*

(Séance du 28 janvier 1946.)

Note de M. *Robert Campbell*, Sur une généralisation des fonctions de Mathieu normées.

Page 271, dans la formule ligne 18, remplacer les $\gamma$ par des $\nu$.